

# ホールドーブ型高温超伝導体の長距離磁気秩序と超伝導の共存、競合に関する研究

著者	木村 宏之
学位授与機関	Tohoku University
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/54602">http://hdl.handle.net/10097/54602</a>

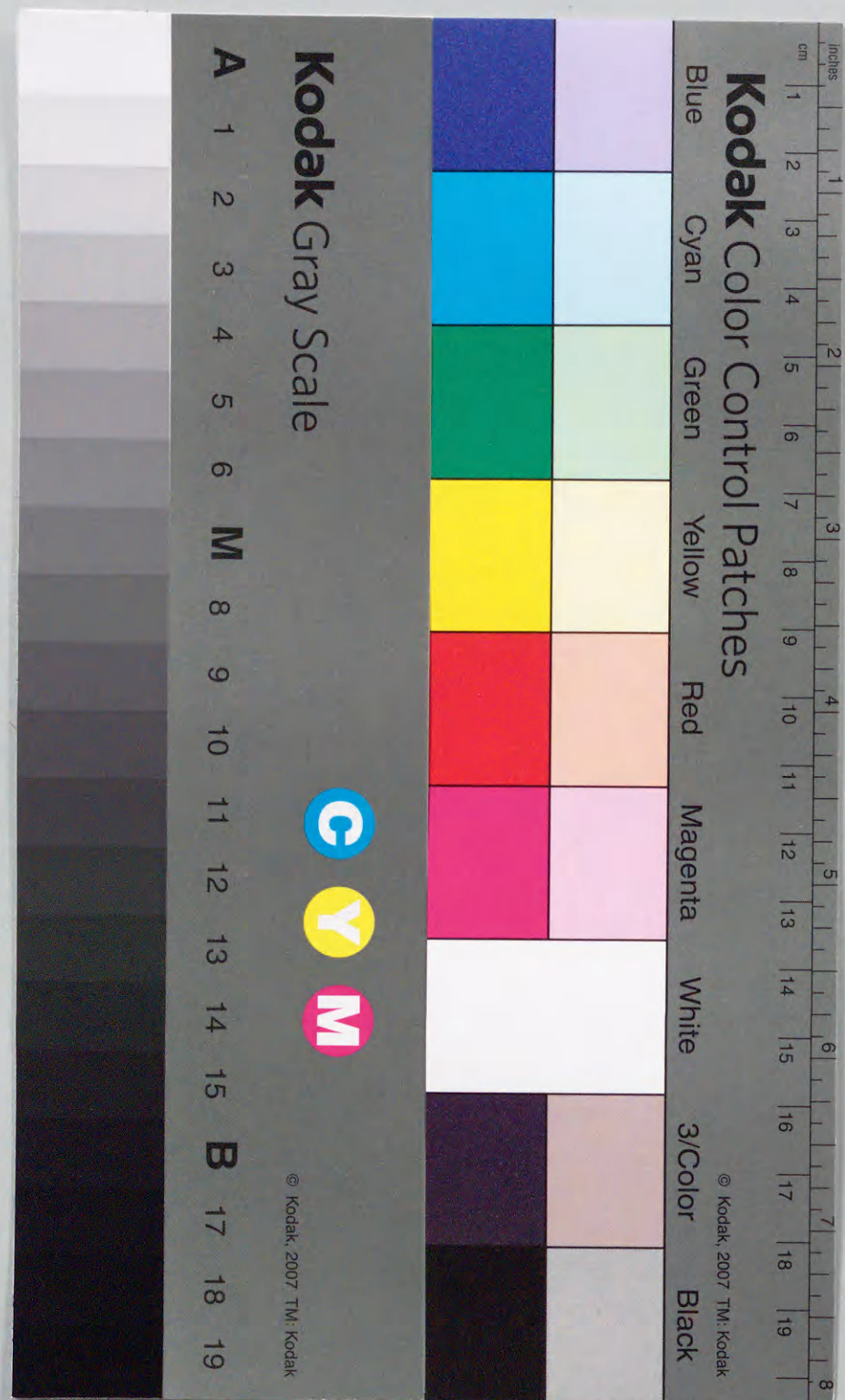


# 博士論文

ホールドープ型高温超伝導体の長距離磁気秩序と  
超伝導の共存、競合に関する研究

木村 宏之

平成 10 年





## 謝辞

本論文は、私が大学院に進学して以来、五年に亘って研究を続けてきた結果をまとめたものです。第一希望であった遠藤研究室に配属された学部四年生の当時は、高温超伝導の研究がやりたいという思いだけで、この研究室が中性子散乱という実験法を用いて研究を行なっているということは全く知りませんでした。こんな若輩者であった私が博士論文をまとめることが出来たのは、耐えず叱咤激励し、親身の指導、議論をして頂いた諸先生方と先輩の皆様、そして公私ともに支えになってくれた同輩、研究のサポートを積極的行なってくれた後輩の皆さんなしでは考えられませんでした。皆様に心より感謝申し上げます。

遠藤康夫先生には私の研究の指針を与えて頂きました。私の浅はかな考えにも常日頃耳を傾けて頂き、自由に研究を進めさせて頂きました。また、海外での実験や発表等にも数多く参加させて頂いたことは、私にとって非常に大きな経験になりました。本研究室から京都大学に赴任された山田和芳先生には、物理研究、実験の“いろは”について数え切れないほど多くの事を教えて頂きました。そして目先の問題に囚われがちであった私に、常に大局的な視点に立った考え方で、問題の本質について明らかにして頂き、研究を進める上で大きな道筋を示して頂きました。武田全康先生には、研究室セミナー等を通じて、折に触れて多くの事を教えて頂きました。廣田和馬先生には、物理だけではなく、プレゼンテーションの方法や実験データの解析など、日々ご指導、議論を重ねて頂き、科学者に必要な姿勢、能力について学ぶことが出来ました。また、念願であった放射光 X 線を用いた研究を行なえたのも、先生のご尽力のお陰でした。

遠藤研究室の小野寺貢技官、金属材料研究所の根本啓次技官には、試料及び装置の作製から研究活動に必要な物品の購入、そして中性子散乱実験の準備に至るまで、大変にお世話になり、多くの事を学ばせて頂きました。実際の日本原子力研究所での中性子散乱実験では、加倉井和久先生、中島健次さんをはじめとした、事務の皆様にも、大変お世話になりました。本研究室の本間基子さん、末光泰江さんには、様々な事務手続きの際にお世話になりました。また、昨年退官された、大木嘉子技官には公私に亘って大変お世話になりました。

Brookhaven 国立研究所の白根元先生には、中性子散乱の“いろは”について教えて頂きました。先生のお陰で、一つの実験データにはこんなにも多様な見方があり、そしてこんなにも多くの重要な情報が隠されている、ということを肌身に凍みて理解することが出来ました。Seung Hun Lee 博士には、NIST での中性子散乱実験の際に、海外での実験が不慣れな私に様々なサポートをして頂き、実験が滞り無く進められるように御尽力して頂きました。



放射光 X 線実験では、高エネルギー物理学研究所の村上洋一先生、そして東北大学科学計測研究所の野田幸男先生と共同実験する機会に恵まれ、放射光 X 線特有の実験テクニックから基本物性まで、様々なことを教えて頂き、放射光を用いた研究に、より一層の興味を抱かせて頂きました。

本論文の完成に際しては、主査の前川禎通先生、並びに遠山貴己先生、高橋隆先生、小林典男先生、豊田直樹先生に様々な御助言を頂きました。

そして遠藤研究室の先輩である渡部司さん、平賀晴弘さん、金子晋久さん、李哲虎さん、福田竜生さん、倉橋謙磁さん、脇本秀一さんには様々な物理に関して教えて頂きました。特に倉橋謙磁さん、脇本秀一さんには、日々、私の研究について活発な議論をして頂きました。同輩の和田淳一郎君、高橋弘紀君とはよく遊び、よく学び、常に私を支えてくれました。後輩の皆さんには、研究のサポートや議論の相手をして頂き、皆さんから学んだことは数多くありました。

これまでの二十七年間の人生の中で、遠藤研究室で過ごした六年間は最も濃密で、最も充実した時間でした。これからの人生で得る経験と比べても最も素晴らしい経験の一つになるであろうこの六年間を、諸先生方をはじめとする皆様と過ごせたことは、私にとってこの上無い喜びであり、幸せでした。この貴重な経験を糧に、これからの人生を家族とともに“生き勝って”いきたいと思います。

最後に、これまで見守り続けてくれた両親、兄弟、友人達、そして常に私を支えてくれた最愛の妻陽子、二人の娘七海、碧衣に心から感謝します。

六年間、この私を支えてくれた全ての人々に深く感謝し、この論文を捧げます。

平成 11 年 2 月 10 日

木村宏之

博士論文

## ホールドープ型高温超伝導体の長距離磁気秩序と超伝導の共存、競合に関する研究

平成十年

木村宏之



ホールドーピング型高温超伝導体の長距離磁気秩序と  
超伝導の共存、競合に関する研究

木村宏之

ホールドーピング型高温超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の母物質である  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  は電荷移動型絶縁体であり、 $T_N = 325\text{K}$  以下で三次元反強磁性秩序が存在する。そして  $\text{La}^{3+}$  サイトを  $\text{Sr}^{2+}$  で置換することによって、ホールは  $\text{CuO}_2$  面にドーピングされ、ホール濃度  $x \sim 0.02$  ではほぼ完全に三次元秩序が破壊される。しかし  $\text{CuO}_2$  面内の短距離的な二次元反強磁性相関は更にドーピングが進んだ後にも残り、その相関は超伝導を示すホール濃度領域 ( $0.06 \leq x \leq 0.27$ ) においても存在していることから、磁性と超伝導の間に強い相関があることが推測されている。事実、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の中性子非弾性散乱実験によって、超伝導領域にのみ存在する  $\text{CuO}_2$  面内の格子不整合な“動的な”磁気相関（スピン揺動）が、超伝導の発現に大きく寄与している可能性が示唆されて来た。

これまでに観測されていた超伝導相における格子不整合な磁気相関は、純粋に動的な成分のみであったが、最近、 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  において、“静的な”格子不整合磁気相関を示す磁気弾性ピークが中性子散乱によって発見され、この相関が、物質特有の構造である低温正方晶相の安定化によって出現することが明らかになった。更に、静的相関は超伝導と競合して、超伝導を抑制する事も明らかにされ、これら一連の現象を説明するモデルとして、“ストライプモデル”が提唱された。このモデルは、ドーピングされたホールが運動エネルギーを得るためにストライプ上に配列し、ストライプをはさむ反強磁性的な相関を持つドメインが互いの位相を反対にするように配列する、というモデルである。この“ストライプモデル”の基本は、超伝導状態で存在していた動的なストライプ相関が何らかの原因によってピン止めされ、静的な成分が出現し、その結果超伝導が抑制されると考えるものであり、これまでに観測された現象を矛盾無く説明することができる。

一方  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  は、ホール濃度  $x \sim 1/8$  で若干の超伝導の抑制がある。これは高温超伝導体に共通してみられる現象で、“1/8 問題”と呼ばれている。“ストライプモデル”の立場で考えると、低温正方晶の存在しない  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  でも、 $x \sim 1/8$  で静的な磁気相関の存在が示唆され、事実、 $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  の中性子回折実験において、磁気弾性ピークが発見され、静的磁気相関の存在が示唆された。しかし、これまでの実験は定量性が欠けていたため、詳細な議論を行なう事ができなかった。そこで本研究では、エネルギー分解能の高い線源を用いて中性子散乱実験を行い、 $x = 0.12$  の磁気ピークの限りなく純粋な弾性散乱成分の観測を試みた。その結果、緻密な解析に耐え得る  $S/N$  の良い磁気弾性ピークが格子不整合の位置に観測された。そして装置分解能を考慮した磁気ピークスペクトルの線幅の解析によって、静的磁気相関の  $\text{CuO}_2$  面内の相関長は  $\xi > 200\text{\AA}$  と見積もられた。



更に磁気ピークの二次元面内のプロファイルを測定して解析した結果、磁気相関が、 $\text{CuO}_2$  面内にはほぼ等方的に広がっていることがわかった。一方、 $\text{CuO}_2$  面間の相関は短距離になっている ( $< 10\text{\AA}$ ) 事が、実験結果から示唆され、 $x = 0.12$  における磁気相関は二次元性が非常に強い事が分かった。更に、静的相関の出現温度  $T^*$  は、この試料の超伝導転移温度  $T_c$  とほぼ一致することが分かった。そして今回得られた  $x = 0.12$  における結果と、過剰酸素超伝導体  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  で最近発見された静的磁気相関と、三次元反強磁性秩序を持つ  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の磁気構造を比較して、この系の磁気構造のモデルに関して議論を行なった。更に、静的磁気相関の、 $x = 0.12$  近傍の Sr 濃度依存性について系統的に測定を行なった結果、磁気相関の出現温度  $T^*$ 、及び  $\text{CuO}_2$  面内の磁気相関長  $\xi$  は  $x \sim 1/8$  付近で最大値を持つことを発見し、 $x \sim 1/8$  付近における超伝導の抑制現象と強い相関があることが分かった。

以前報告されている  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の結果から類推すると、 $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  における静的磁気秩序の起源として、局所的な低温正方晶構造の存在、或いは、低温正方晶的な構造不安定性 (構造揺らぎ) が考えられる。前者に関しては、中性子散乱で低温正方晶特有の超格子反射の観測を行なって、低温正方晶の体積分率を見積もった結果、最大で試料全体の 1% 以下になり、観測された磁気ピークの強度を考えると、局所的な構造を起源とする可能性はほぼ棄却された。後者に関しては、低温正方晶への構造相転移に強く相関したソフトフォノンの測定を行なって、その可能性を評価した。このソフトフォノンが、 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  において、超伝導転移温度  $T_c$  付近でソフト化が停止する現象が観測されており、この結果から、超伝導と低温正方晶相は競合し、超伝導発現によって低温正方晶相への構造相転移が抑制される事が示唆された。本研究では上記の実験事実を踏まえ、磁気ピークの観測に成功した試料と同一の  $x = 0.12$  試料、及びオーバードープ領域の  $x = 0.18$  試料を用いてフォノンの観測を試みた。その結果、 $x = 0.18$  については  $x = 0.15$  と同様に、超伝導発現によってフォノンのソフト化が停止する現象が確認された。しかし一方、 $x = 0.12$  に関しては、 $T_c$  付近で一旦停止するものの、温度の低下に従って再びソフト化していく事を発見した。この結果は、 $x = 0.12$  では低温正方晶的な構造の揺らぎが低温で進んでいることを示す重要な結果である。最後にフォノン測定で得た結果と、磁気相関の研究から得た結果から、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の  $x \sim 1/8$  における超伝導抑制の起源について考察を行なった。

## 目次

第 1 章	序論	3
1.1	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の物性	3
1.1.1	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の相図	3
1.1.2	結晶構造	5
1.1.3	電子構造	8
1.1.4	磁気的性質	10
1.1.5	輸送現象	11
1.2	中性子散乱	13
1.2.1	中性子の性質と散乱の原理	14
1.2.2	散乱断面積	15
1.2.3	三軸型中性子分光器	17
1.2.4	装置分解能	19
1.3	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のスピンドYNAMICS	20
1.3.1	スピン揺動	20
1.3.2	静的スピン相関	24
1.4	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の格子ダイナミクス - フォノン	29
1.4.1	ソフトフォノンと構造相転移	30
1.4.2	ソフトフォノンと高温超伝導	33
1.5	本研究の目的	35
第 2 章	$\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ の磁気秩序	37
2.1	試料準備、及び調整	37
2.2	磁気ピーク測定 1 - 冷中性子源を用いた中性子弾性散乱	41
2.2.1	実験結果、解析	42
2.3	磁気ピーク測定 2 - 熱中性子源を用いた中性子弾性散乱	47
2.3.1	実験結果	49
2.3.2	ドメイン構造を考慮した解析	54
2.3.3	磁気モーメントの概算	66
2.4	考察、及びまとめ	70
2.4.1	Nd、Zn 置換効果	70
2.4.2	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ における静的磁気相関とその起源	72
2.4.3	まとめ	77
第 3 章	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のソフトフォノン	79
3.1	試料準備、及び調整	79
3.2	フォノン測定 - 三軸分光器による中性子非弾性散乱	80
3.2.1	実験条件の最適化 - Focusing と Defocusing	81
3.2.2	実験結果、解析	85



3.3 考察 . . . . .	90
3.4 まとめ . . . . .	95
第4章 全体の総括と今後の展望 . . . . .	96
参考文献 . . . . .	100

## 第1章 序論

### 1.1 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の物性

1986年に、高温超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  が Bednorz と Müller によって最初に発見<sup>1)</sup>されて以来、高温超伝導の発現機構の解明について数多くの研究が行なわれ、その結果、高温超伝導に対する知見は大きく深まってきた。更にその過程で膨大な種類の銅酸化物高温超伝導体が発見された。それらのうちで代表的なものを以下に挙げる。

- $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$  (A=Ba, Sr, Ca)  $T_c \sim 40\text{K}$
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$   $T_c \sim 80\text{K}$
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$   $T_c \sim 110\text{K}$
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$   $T_c \sim 95\text{K}$
- $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$   $T_c \sim 120\text{K}$
- $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$   $T_c \sim 135\text{K}$
- $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$   $T_c \sim 25\text{K}$

本節では、本研究で用いた超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の物性についてこれまでに得られた研究結果を簡単にまとめる。まず最初に、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の相図 (1.1.1 項) を示して、全体の性質について紹介した後、結晶構造 (1.1.2 項)、電子構造 (1.1.3 項)、そして磁気的性質 (1.1.4 項) 及び輸送現象 (1.1.5 項) について記述する。

#### 1.1.1 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の相図

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の母物質である  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  は全温度領域で絶縁体であり、 $T_N \sim 325\text{K}$  以下で三次元反強磁性秩序を持つ。結晶中で、銅は  $\text{Cu}^{2+}$  のイオンになっており、 $3d^9$  の電子配置を持つ。この時  $3d_{x^2-y^2}$  準位は電子が1個抜けた状態になっている。通常バンド描像では  $d_{x^2-y^2}$  バンドが半分つまった状態



(half-filled) になっているため、金属になるはずであるが、現実には強い電子相関による局在のために絶縁体になっている。この母物質の  $\text{La}^{3+}$  サイトを二価のイオンである  $\text{Sr}^{2+}$  や  $\text{Ba}^{2+}$  で置換することによってキャリアがドーピングされる。この場合、三価のサイトが二価に変わるために、キャリアとしてホールがドーピングされることになる。ドーピングされたホールは  $\text{CuO}_2$  面内の酸素の  $2p$  軌道に入ることが軟 X 線吸収分光等の実験<sup>2)</sup> により明らかになっている。キャリアのドーピングが進むと絶縁体から金属に相転移を起こし、その過程で様々な異常な物性を示す。

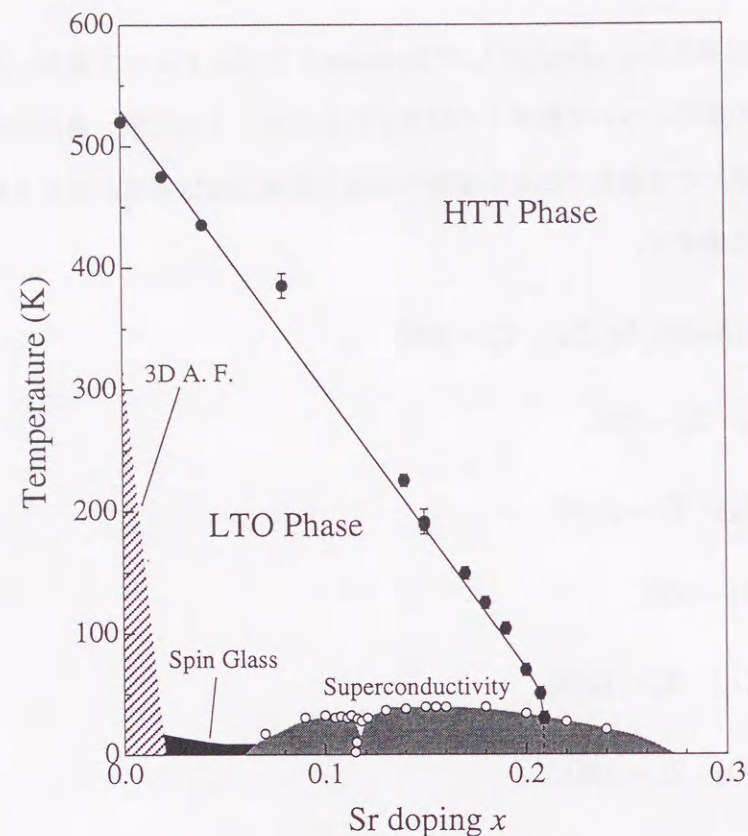


図 1.1:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の Sr (ホール) 濃度に対する相図。

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  の  $\text{CuO}_2$  面にホールがドーピングされると、 $x$  の増加とともに三次元長距離磁気秩序は急速に失われ、 $x = 0.02$  付近で  $T_N = 0\text{K}$  となる (図 1.1 左端)。しかし  $\text{CuO}_2$  面内の短距離の二次元反強磁性相関は更にドーピングが進んだ後にも残っており、超伝導相 ( $0.06 \leq x \leq 0.27$ ) においても存在していることから、磁性と超伝導の間に強い相関があることが推測される。しかしその強い相関が、協力関係を意味するのか、競合関係を意味するのかは見解の分かれるところであり、今日においても議論されている。 $0.02 < x < 0.06$  の領域では、低温でスピン揺動が凍結するスピングラス相の存在が様々な実験によって明らかになっている<sup>3)-7)</sup>。この領域の低温での電気伝導は variable range hopping で説明され、低温でホールが局在化していることを示唆している。

そして、 $x \sim 0.06$  では金属非金属転移が起こり、超伝導が出現する。その後超伝導転移温度  $T_c$  は  $x$  の増加とともに上昇し、 $x = 0.15$  で転移温度は最大値を示し、 $T_c = 38\text{K}$  になる。この最大値を与えるホール濃度  $x = 0.15$  を境に  $x < 0.15$  をアンダードーピング領域、 $x > 0.15$  をオーバードーピング領域と呼んでいる。更にドーピングが進んでオーバードーピング領域に入ると、 $T_c$  は低下していき、 $x \sim 0.27$  で完全に超伝導が消失する。 $x > 0.27$  の領域は正常金属相と呼ばれ、電気伝導にも殆ど異方性がなくなる。図 1.1 中に見られる、 $x \sim 0.12$  の  $T_c$  の若干の落ち込みは、La-214 系における共通の現象であり、この組成領域で様々な物性異常が観測され、“1/8 問題”と呼ばれている。

図 1.1 に示すように、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  には高温正方晶 (HTT) 相と低温斜方晶 (LTO) 相の二種類の構造が存在し、 $x < 0.22$  においては、温度の低下とともに HTT 相から LTO 相への構造相転移が起こる。 $x > 0.22$  では、相転移は起こらず、 $T = 0$  まで HTT 相である。その詳細については次項、及び第 1.4 節で記述する。

### 1.1.2 結晶構造

銅酸化物高温超伝導体は、基本的にはほぼ同じ二次元性の強い構造を持つ。それは、超伝導の源となる  $n$  相の  $\text{CuO}_2$  面と、それに電子あるいはホールのキャリアを供給する電荷供給ブロック層が重なった、層状構造である。電荷供給層に挟まれた  $n$  枚の  $\text{CuO}_2$  面は、その枚数が多くなると  $T_c$  は上昇し、現象論的に  $n = 3 \sim 4$  の物質が最高の  $T_c$  を持つと考えられている<sup>8)</sup>。その中で La-214 系の銅酸化物は、一枚の  $\text{CuO}_2$  面が電荷供給ブロックにはさまれた構造を持つ。このような単層 ( $n=1$ ) の系は、多層の効果がないため、物性測定の結果の解析や、理論的な計算結果との比較、議論等も、多層の場合よりは容易に行なえる。従って  $T_c$  が低いにもかかわらず高温超伝導の研究において今日においても重要な地位を保っている。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の構造は高温正方晶 (HTT) 相において、 $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型構造と呼ばれるペロブスカイト構造を持ち、空間群  $I4/mmm$  の正方晶である。図 1.2 に  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の HTT 相における結晶構造を示す。図を見ると分かるように、頂点酸素を含む La-O の電荷供給層に一枚の  $\text{CuO}_2$  面が挟まれている二次元的な構造を持っている。そして、銅原子は六個の酸素原子によって八面体を作るように囲まれている。この八面体のことを  $\text{CuO}_6$  八面体と呼んでいる。 $\text{CuO}_2$  面内の酸素を O(1)、頂点酸素を O(2) とすると、Cu-O(1)、及び Cu-O(2) の原子間距離は各々  $1.89\text{\AA}$ 、 $2.42\text{\AA}$  となり、 $\text{CuO}_6$  八面体は  $c$  軸方向に伸びた形状をしている。これは、ヤーン-テラー効果のためであると考えられる。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  は温度の低下とともに逐次的に構造相転移を起こす。この相転移は La-214 化合物に



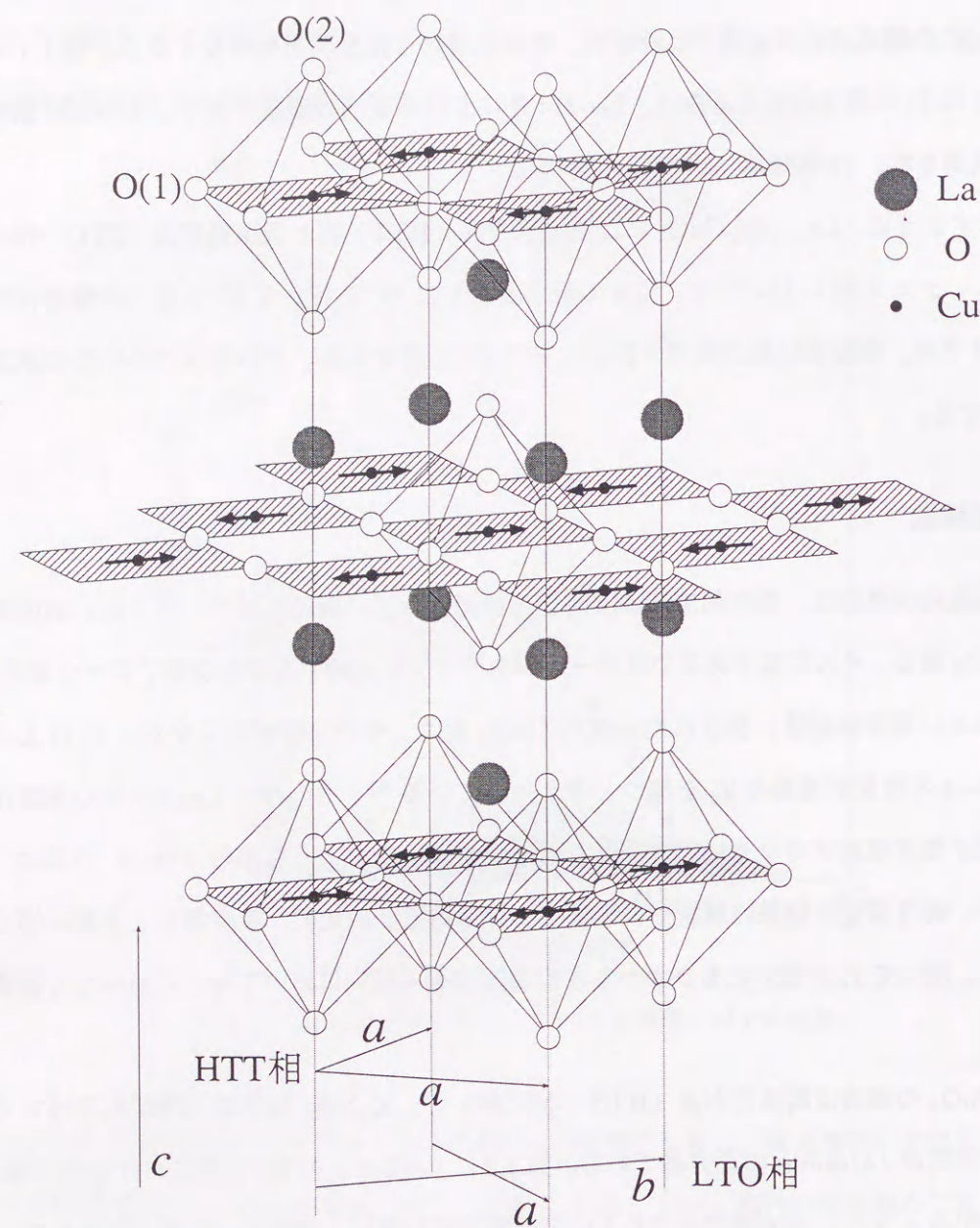


図 1.2: HTT 相における  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の結晶構造と、 $T_N$  以下での磁気構造。HTT 相、LTO 相における  $a, b$  軸の取り方を下部に示す。 $c$  軸は共通である。

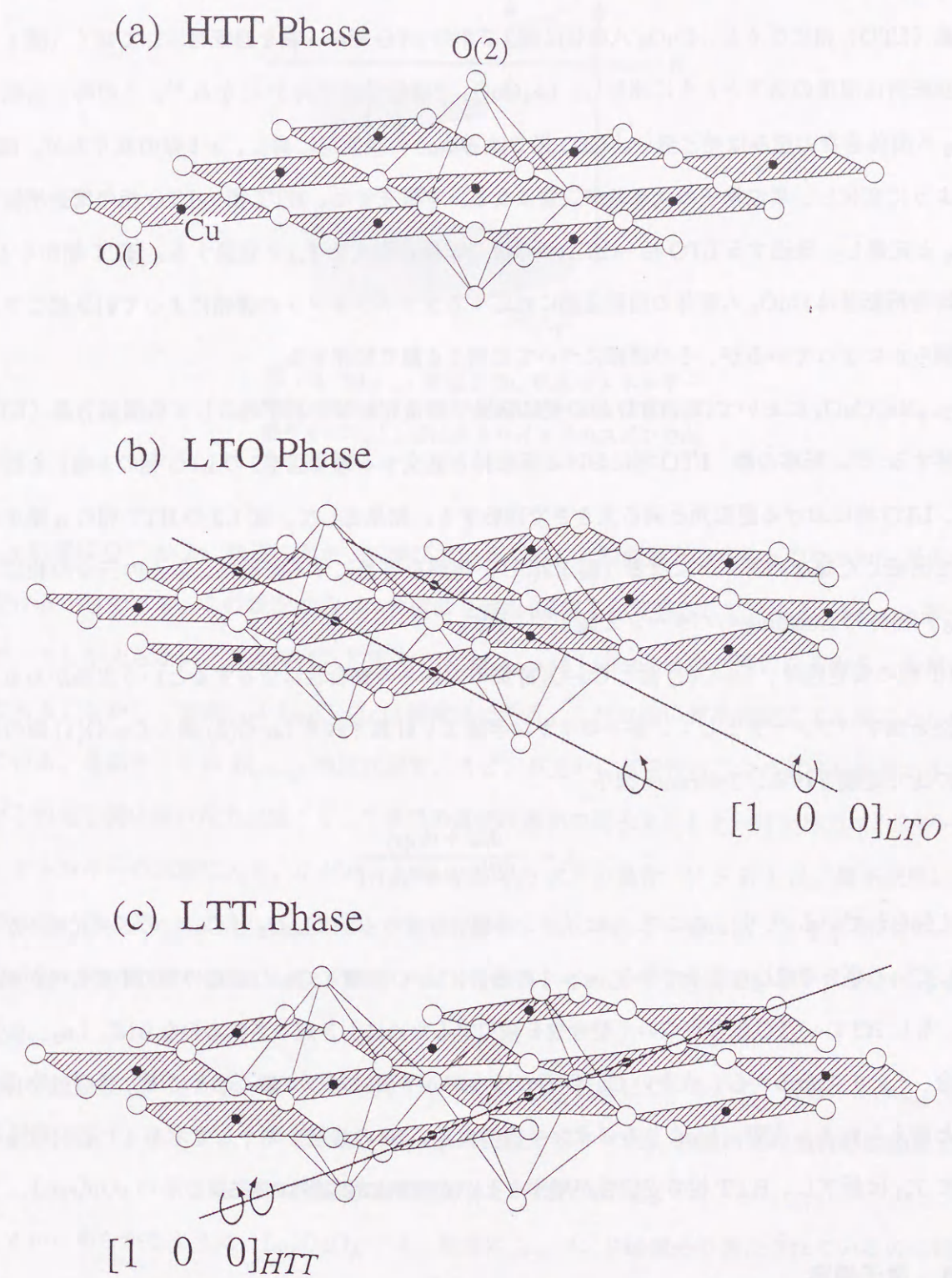


図 1.3: HTT 相、LTO 相、LTT 相における  $\text{CuO}_6$  八面体の Buckling のパターン。LTT 相においては、 $z=0$  と、 $z=1/2$  で、図中の回転軸  $[1\ 0\ 0]_{\text{HTT}}$  が直交する。



共通して起こる現象である。この構造相転移には  $\text{CuO}_6$  八面体の回転を伴い、HTT 相では八面体が  $c$  軸に平行に立っていて、酸素原子  $\text{O}(1)$  は  $c$  軸に垂直な面上に存在する (図 1.3(a))。相転移を起こして低温斜方晶 (LTO) 相になると、 $\text{CuO}_6$  八面体は図 1.2 中の LTO 相の  $a$  軸を回転軸にして傾く (図 1.3(b))。その回転角は温度の低下とともに増加し、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  では最低温で約  $5^\circ$  になる<sup>9)</sup>。この時、回転による  $\text{CuO}_6$  八面体自身の歪みは殆ど無い。LTO 相では  $Bmab$  の空間群に属し、 $a$ - $b$  軸の取り方が、図 1.2 に示すように変化し、単位格子の大きさが二倍になる。本研究では、HTT 相  $\rightarrow$  LTO 相の構造相転移温度を  $T_{s1}$  と定義し、後述する LTO 相  $\rightarrow$  LTT 相の構造相転移温度を  $T_{s2}$  と定義する。HTT 相から LTO 相への構造相転移は  $\text{CuO}_6$  八面体の回転運動に対応するソフトフォノンの凍結によって引き起こされることが明らかになっているが、その詳細については第 1.4 節で記述する。

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  においては、LTO 相の更に低温で構造相転移を再び起こして低温斜方晶 (LTT) 相に転移する<sup>10)</sup>。転移の際、LTO 相における回転軸と直交する軸 (図 1.2 の LTO 相の  $b$  軸) を回転軸にして、LTO 相における回転角と同じ大きさで回転する。結果として、図 1.2 の HTT 相の  $a$  軸を回転軸として回転した様なパターンになる (図 1.3(c))。理解を容易にするために、以上の三つの相における  $\text{CuO}_6$  八面体の Buckling のパターンを図 1.3 に示す。

HTT 相の安定性は、 $\text{La-O}(2)$  面と  $\text{Cu-O}(1)$  面の大きさの整合性に依存するという主張がある。この整合性を表すパラメータとして、各々のイオン半径より計算される  $\text{La-O}(2)$  間と  $\text{Cu-O}(1)$  間の原子間距離の比で定義される、Tolerance 因子

$$\tau = \frac{d_{\text{La}} + d_{\text{O}(2)}}{\sqrt{2}(d_{\text{Cu}} + d_{\text{O}(1)})} \quad (1.1)$$

が良く知られている<sup>11, 12)</sup>。ここで、 $d$  はイオン半径、分母の  $\sqrt{2}$  は  $\text{LaO}_2$  と  $\text{CuO}_2$  の二次元格子が互いに直交している事を考慮した因子である。 $\tau = 1$  の場合、 $\text{La-O}$  距離と  $\text{Cu-O}$  距離の間の不整合性が無い事になる。もし  $\text{HTT} \rightarrow \text{LTO}$  転移がこの不整合性を緩和するために引き起こされるのなら、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の場合、 $\tau < 1$  であるから、大きい  $\text{Cu-O}$  面のほうが  $a$ - $b$  面に対して傾くことにより整合性を保とうとすると考えられる。実際、 $\text{La}$  よりもイオン半径の大きい  $\text{Sr}$  の濃度を増やして  $\tau$  を 1 に近付けるにしたがって  $T_{s1}$  は低下し、HTT 相の安定性が増すことが定性的には説明できる。

### 1.1.3 電子構造

前述の通り、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の結晶中の銅は電気的中性条件により  $\text{Cu}^{2+}$  になっているため、 $3d^9$  の電子配置を持つ。 $3d$  軌道は、正方対称の結晶場によって  $3d_{x^2-y^2}$ 、 $3d_{3z^2-r^2}$ 、 $3d_{xy}$ 、そして二重縮退した  $3d_{zx}$ 、 $3d_{yz}$  の四つの軌道に分裂する。このうち最もエネルギーが高いのは  $3d_{x^2-y^2}$  である。何故なら、

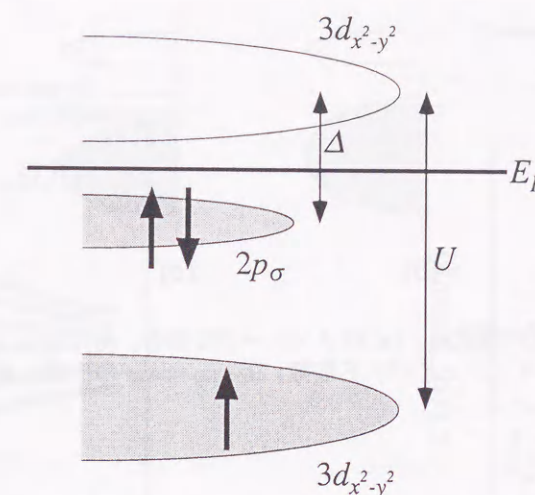


図 1.4:  $3d_{x^2-y^2}$  軌道と  $2p_{\sigma}$  軌道のエネルギー準位。 $E_F$  はフェルミエネルギー、 $\Delta$  は電荷移動ギャップ。 $\uparrow, \downarrow$  印はあるサイトでのスピンの向きを表す。

$3d_{x^2-y^2}$  軌道は  $\text{O}^{2-}$  の  $2p_{\sigma}$  軌道に向かって伸びているため、この軌道上の電子とのクーロン斥力を最も強く受けるからである。この状況で四つの軌道に 9 個の  $3d$  電子が収容されていくと、 $3d_{x^2-y^2}$  軌道には電子が一つしか入らない。この時バンド描像では  $3d_{x^2-y^2}$  は half-filled の状態になるから、金属になるはずである。しかし、実際には  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  は絶縁体である。これは強い電子相関による局在として理解されている。各銅サイトの  $3d_{x^2-y^2}$  準位は通常、スピンの互いに反平行の二つの電子を収容できる。ところがこの電子間に強い斥力が働くと、二番目の電子は最初の電子よりもクーロン斥力エネルギー  $U$  だけ高いエネルギーの状態に入る。 $U$  がバンド幅  $W$  よりも大きい場合 ( $U > W$ ) は、電子状態にギャップができる。このギャップはハバードギャップと呼ばれ、低エネルギー側のバンドを下部ハバードバンド、高エネルギー側のバンドを上部ハバードバンドという。このような絶縁体をモットーハバード絶縁体と呼ぶ。

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  では、前出の  $2p_{\sigma}$  バンドがハバードギャップ内に位置しているため、最低エネルギーのバンド間の遷移は図 1.4 に示すように  $\text{Cu}^{2+}$  の  $3d_{x^2-y^2}$  軌道と、 $\text{O}^{2-}$  の  $2p_{\sigma}$  軌道との電荷移動励起である。従って、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の様な絶縁体は電荷移動型絶縁体と呼ばれている。

図 1.4 から明かなように、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  では、酸素の  $2p_{\sigma}$  バンドは電子で満たされているのに対して、上部ハバードバンドは空になっている。軟 X 線吸収分光の実験<sup>2)</sup> から、ホールは  $2p_{\sigma}$  軌道に入っていくことが明らかにされている。従って、図 1.4 の状態からホールがドーピングされていくと、この電子状態は変化する。ドーピングされた時の電子状態密度に関しては図 1.5 に示すようなモデルが幾つか提唱されている。(b) のリジッドバンド近似によるモデルでは、ホールドーピングに従って  $2p_{\sigma}$  バンドの上端から順次ホールが



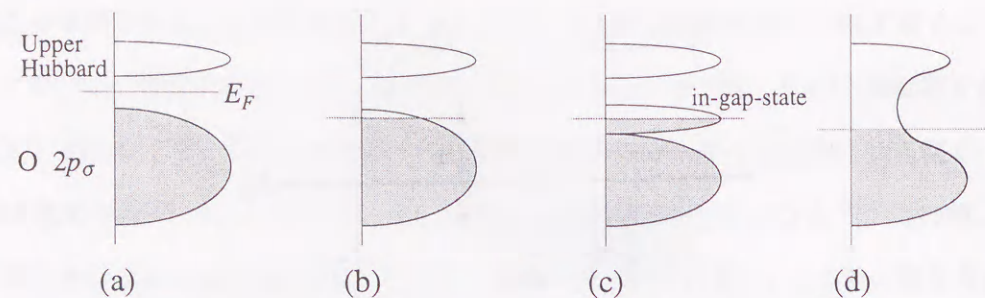


図 1.5: 電子状態密度の模式図。(a) はノンドープの場合。(b)、(c)、(d) はホールがドーピングされた場合で、各々リジッドバンド描像、in-gap-state の形成、高濃度領域（正常金属）に対応している。

入っていく。一方  $d-p$  モデルでの計算<sup>13)</sup>によると、ドーピングによってフェルミ面付近に in-gap-state と呼ばれる新たな状態が成長する（図 (c)）ことが報告され、軟 X 線吸収分光の実験<sup>2)</sup>はこれを支持している。この状態は  $3d_{x^2-y^2}$  軌道と  $2p_\sigma$  軌道の強い混成によるものであり、この状態にドーピングされたホールと  $\text{Cu}^{2+}$  イオンのスピンの間にはスピン-重項状態（Zhang-Rice 一重項状態）が作られている。ホールがドーピングされるに従ってこのバンドの状態密度は大きくなり、フェルミ面付近の状態密度は大きくなる。更にドーピングが進むとバンドギャップは消失して広いバンドが形成され、正常な金属になる（図 (d)）。

#### 1.1.4 磁気的性質

まず  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の磁性について記述する。 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  中の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンは、前述のように  $3d^9$  の電子配置を取り、不対電子が局在しているために  $S = 1/2$  の大きさのスピンを持つ。 $\text{Cu}^{2+}$  スピンは、酸素イオンを介した超交換相互作用によって  $\text{CuO}_2$  面内で反強磁性的に結合している。その結合定数は中性子非弾性散乱実験によって  $J \sim 1500\text{K}$  と見積もられている<sup>14, 15)</sup>。図 1.2 に  $T_N$  以下での反強磁性磁気構造を示した。スピンはほぼ  $b$  軸を向き、反強磁性伝播ベクトルは  $\vec{Q}_{AF} = (1 \ 0 \ 0)_{\text{LTO}}$  である。磁気モーメントの大きさは  $\mu = (0.5 \pm 0.15)\mu_B/\text{Cu}^{2+}$  と見積もられている。 $S = 1/2$  の場合に期待される値は  $\mu = gS\mu_B = 1.14\mu_B/\text{Cu}^{2+}$  となり、実際の値に比べて二倍程度の差があるが、これは量子揺らぎ及び covalency の効果で説明されている<sup>16)</sup>。

LTO 相の  $\text{CuO}_6$  八面体は  $a$  軸を回転軸にして傾いているため、 $\text{Cu}^{2+}$  イオン間に Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用が働く。そのため、図 1.2 には示さなかったが、 $\text{Cu}^{2+}$  スピンは  $a$  軸を回転軸にして  $\text{CuO}_2$  面内から約  $0.17^\circ$  傾いている。 $\text{CuO}_2$  面に垂直な方向のスピンの成分は  $\text{CuO}_2$  面内で強磁性的に配列している。その弱強磁性磁気モーメントの大きさは  $\mu \sim 2 \times 10^{-3}\mu_B/\text{Cu}^{2+}$  である。理論的には、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の

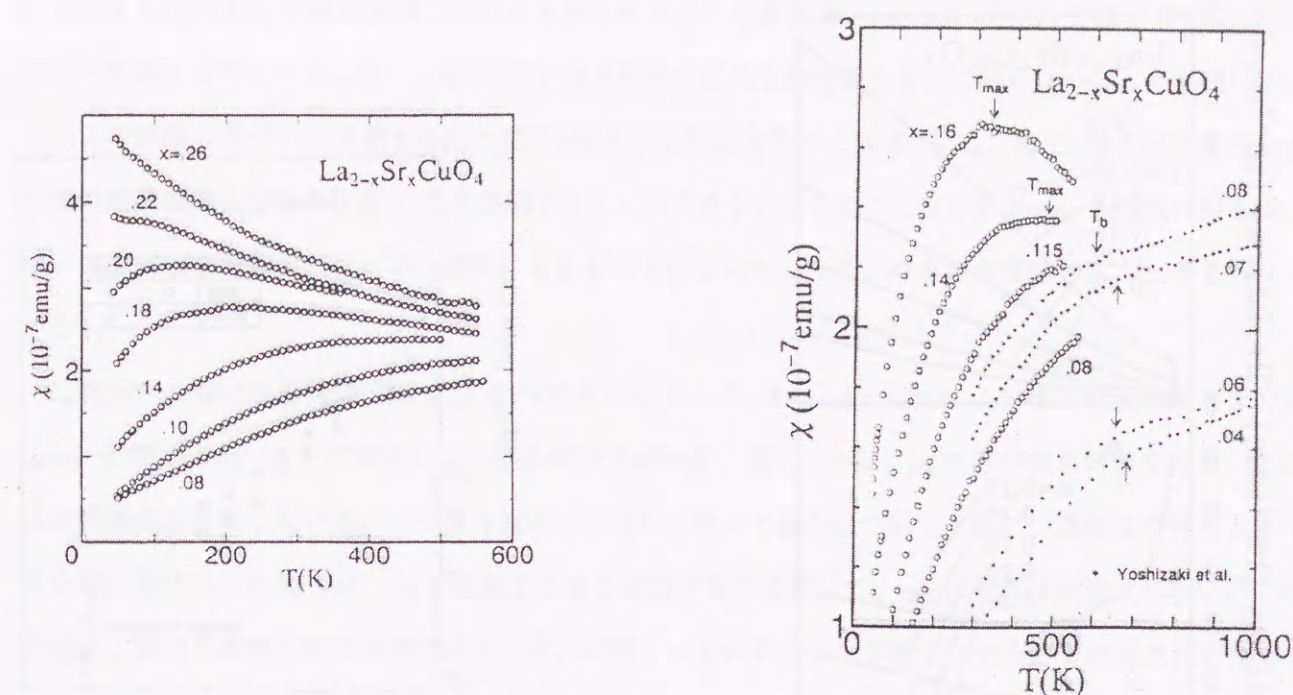


図 1.6:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の  $0.08 \leq x \leq 0.26$  における常伝導磁化率の温度変化<sup>17)</sup>。

反強磁性は Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用を含む二次元ハイゼンベルグモデルで良く記述できる。

続いて  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の磁化率の温度依存性について記述する。 $x = 0.00$  では温度の低下に従って磁化率が減少していくが、 $T_N$  付近からはこの振る舞いからはずれ、磁化率は増大して  $T_N$  でピークを持つ。これは、弱強磁性モーメントによる磁化率が  $T_N$  で発散することに起因している。このピークは、 $T_N$  の低下に伴って低温にシフトしていくため、 $x \geq 0.015$  ではピークは観測されなくなる。 $0.10 \leq x \leq 0.2$  の領域では、図 1.6 に示すように、常伝導磁化率にブロードなピークが観測される<sup>17)</sup>。このピークを示す温度（ $\equiv T_{\text{max}}$ ）は  $x$  の増加に従って減少する。磁化率の温度に依存しない成分を  $\chi^0$ 、依存する成分を  $\chi^S$  として、 $\chi_{\text{max}}^S = \chi^S(T_{\text{max}})$  とすると、 $\chi^S(T/T_{\text{max}})/\chi_{\text{max}}^S$  は  $x$  に依存しない一つの曲線上にのる<sup>17)</sup>。 $T \leq T_{\text{max}}$  において磁化率が減少する理由はまだ良く分かっていないが、二次元反強磁性相関の発達<sup>18, 19)</sup>によるものや、RVB (Resonating Valence Bond) 状態<sup>20)</sup>への転移等が考えられている。

#### 1.1.5 輸送現象

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の電気抵抗は Sr 濃度によってその振る舞いが著しく変化する。 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の絶縁体から出発して  $x \sim 0.01$  程度のホール濃度において室温付近で温度  $T$  に比例した抵抗が現われる。これは遍歴的なキャリアが導入されたことを示唆している。 $0.02 < x < 0.06$  においては、低温で抵抗が半導体的に急激に上昇し、局在した系に多く見られる variable range hopping による伝導が観測されている。こ



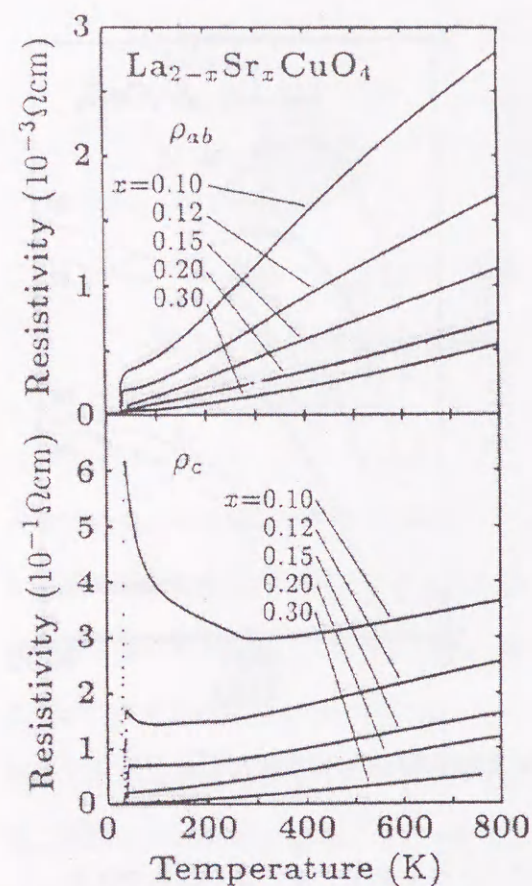


図 1.7:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の  $0.10 \leq x \leq 0.30$  における面内 ( $\rho_{ab}$ )、及び面間 ( $\rho_c$ ) の電気抵抗の温度依存性<sup>21)</sup>。

これは、キャリアがフェルミエネルギー近傍にできた不純物準位間を、フォノンを媒介としたトンネリングによって移動するために起こる現象で、電気抵抗の温度変化は

$$\rho = \exp(-(T_0/T)^{1/d+1}) \quad (1.2)$$

で表される。 $d$  は系の次元を示し、実験結果からは  $d = 2 \sim 3$  で良くフィッティングできることが分かっている。 $x \sim 0.06$  では金属-非金属転移が起こり、超伝導が出現する。常伝導領域における抵抗の絶対値は  $x$  の増加とともに減少していき、 $x \sim 0.15$  では局在の兆しは全く見られなくなり、特に  $\text{CuO}_2$  面内の抵抗では、高温から  $T_c$  直上まで、ほぼ温度に比例した温度依存性を示す<sup>21)</sup> (図 1.7)。

抵抗が温度に比例するという現象は、伝導を担うキャリアがフォノンの散乱を受ける際に、その散乱時間が温度に逆比例することを反映している。この描像はキャリアの平均自由行程  $l$  が格子間隔  $a$  に比べて十分に長いときに成立する。フォノンによる散乱が強く、 $l$  が  $a$  と同程度になると抵抗は飽和する。この振る舞いは電子-格子相互作用の強い A15 型化合物で観測されている<sup>22)</sup>。ところが  $x = 0.15$  では

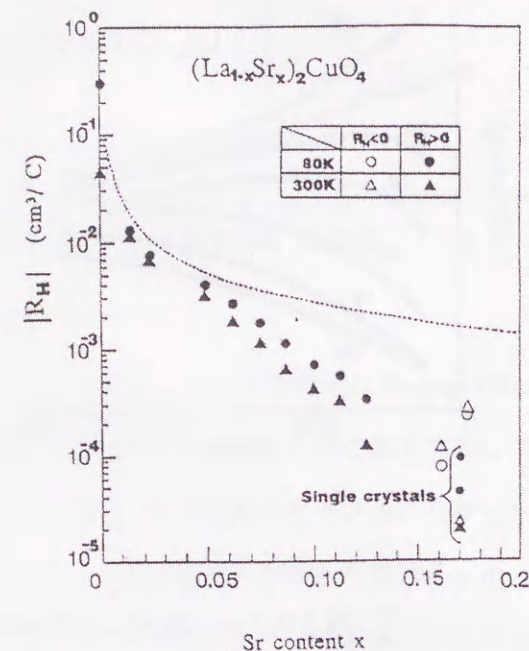


図 1.8:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  のホール係数の  $x$  依存性<sup>24)</sup>。点線はホール濃度の逆数 ( $1/x$ ) の曲線。

$T$ -linear の振る舞いが高温領域においても見られる。この事実は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  では平均自由行程  $l$  が格子間隔  $a$  よりも十分に長く、電子-格子相互作用が抵抗を飽和させるほど強くないことを示唆している。この議論に基づいて見積もられた電子-格子相互作用定数の上限値<sup>23)</sup> は、電子-格子相互作用を超伝導の起源仮定した場合、高い  $T_c$  を説明することはできない。このことは、 $T$ -linear な抵抗の振る舞いは、高温超伝導の起源がフォノン機構によるものではないということの有力な証拠であると考えられている。

二次元性の強い結晶構造 (図 1.2) から明らかなように、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  における  $\text{CuO}_2$  面内の方向 ( $\rho_{ab}$ ) と面間方向 ( $\rho_c$ ) の抵抗には大きな異方性がある。図 1.7 から、 $\rho_c$  の方が大きい値を持ち、これは結晶構造を反映している。この異方性は  $x$  の増加に従って減少していく。更に、温度依存性も大きく異なる。特に  $x < 0.15$  では、 $\rho_c$  が低温で大きく増加するのに対して、 $\rho_{ab}$  はそれほど変化しない。この事実は、面内と面間の間で伝導のメカニズムが異なっていることを示唆している。この温度依存性も  $x$  の増加に従って減少していく。超伝導を示さない  $x > 0.30$  では抵抗の絶対値が  $\rho_{ab}$  と  $\rho_c$  との間で殆ど差が無くなり、三次元金属的な電気伝導を示すようになる。

最後にホール係数の組成依存性を示す<sup>24)</sup> (図 1.8)。 $x < 0.10$  では、ホール係数から見積もられたキャリア濃度と、Sr 濃度がほぼ一致する。ホール係数の符号は正である。これらの結果はバンド描像では説明できない現象であり、電荷移動型絶縁体に単純にホールがドーピングされ、ホールのみが伝導を担うと考えたほうが矛盾しない。しかし  $x > 0.25$  ではホール係数の値が  $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{C}$  程度になり、この結果はむしろバンド描像を支持する。この振る舞いを見る限り、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  はモットー-ハバード描像とバンド描像の丁度境界線に位置しているように思える。

高温超伝導体に共通の振る舞いとして、ホール係数が温度によって大きく変化する、ということが挙げられる。通常の金属ではホール係数の温度変化は殆どないと比べて極めて異常な振る舞いである。この現象を説明する描像は、現在のところまだ明らかになっていない。

## 1.2 中性子散乱

本節では、中性子散乱を行なうにあたって必要な知識を簡単にまとめる。まず第 1.2.1 項で中性子の性質や中性子散乱の原理について述べ、第 1.2.2 項で核散乱や磁気散乱等の弾性散乱、そしてフォノンやマグノンなどの非弾性散乱の場合の散乱断面積について触れる。そして、本研究で用いられた三軸分光器について第 1.2.3 項で説明し、最後の項 (第 1.2.4 項) で中性子散乱実験の際に考慮すべき最も重要な問題の一つである分解能について記述する。



### 1.2.1 中性子の性質と散乱の原理

中性子は原子核を構成する粒子の一つで、その名の通り電氣的に中性な粒子である。量子力学的には粒子性と波動性の両方の性質を持つ物質波である。中性子の持つ波長は、以下の式で表わされることから、

$$\lambda (\text{\AA}) = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{9.081}{\sqrt{E(\text{meV})}} = \frac{30.93}{\sqrt{T(\text{K})}} \quad (1.3)$$

室温付近では  $\lambda \sim 1.8\text{\AA}$  程度で固体中の原子間距離と同程度になる。このため、X線回折と同様に固体結晶に対する回折を起こし、静的構造に対する研究が可能である。更に、X線が物質表面の核外電子との電磁相互作用によって散乱されるのに対し、中性子は電荷を持たないため、物質内部の原子核との相互作用によって散乱される（核散乱）。従って中性子を使用することにより物質全体にわたる情報を得ることができる。また、中性子は  $I = 1/2$  のスピン、 $\mu_n = -1.913\mu_N$  ( $\mu_N$  は核磁子) の磁気モーメントを持つため、物質中の不対電子の作る磁気モーメントとの双極子相互作用により散乱が起こる（磁気散乱）。X線も磁気モーメントとの相互作用があり、散乱を起こすが、その強度は通常の弾性散乱強度の  $1/1000$  以下であり、高精度の測定は困難である。一方中性子の場合は、核散乱強度と磁気散乱強度が同程度であるため、磁性体の磁気構造に関する研究において非常に有効な手段になる。

波長が  $1\text{\AA}$  程度の X 線のエネルギーと中性子のエネルギーを比較すると、X 線のエネルギーが 10 数 keV になるのに対して、中性子のエネルギーは式 1.3 から、数 10meV 程度になる。このエネルギーは、フォノン、マグノン、結晶場励起などの固体中の素励起のエネルギースケールに対応する。従って、磁性や構造における動的な構造の研究が可能である。また、X 線の散乱振幅は原子番号に比例するため、その変化量は周期律表全体を通じて約 100 倍もの大きさになるのに対し、中性子における散乱振幅は原子番号との間に規則性はなく、変化量は 2~3 倍程度である。従って、重元素と軽元素が混在している物質における軽元素の位置特定などの際には、X 線ではその特定は困難であるが、中性子ならば可能である。中性子の特徴としてもう一つ、物質透過度が高いということが挙げられる。この性質によって、X 線では固体表面 ( $\sim \mu\text{m}$ ) からの散乱しか観測できないのに対し、中性子では固体全体 ( $\sim \text{cm}$ ) からの散乱を観測することができる。

中性子線の線源としては、

1. Ra+Be
2. 原子炉
3. 加速器

といったものがある。このうち物性研究の中性子散乱でよく用いられているものは、2. と 3. である。

しかしながら、このような大型の研究施設は当然のことながら限られた場所にしかなく、その建設にも維持にも莫大な費用を要する。それにもかかわらず今日中性子散乱が盛んに行われているのは、前述の通り、他の測定手段では得られない情報を得ることができるからである。

中性子散乱実験は、入射中性子を測定試料に照射し、ある運動量、及びエネルギーを持った散乱中性子の強度を測定することにより行われる。散乱の前後における運動量の変化とエネルギーの遷移は

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \quad (1.4)$$

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m_n}(k_i^2 - k_f^2) \quad (1.5)$$

で表せる。ここで、 $\mathbf{k}_i$ 、 $\mathbf{k}_f$  は各々入射中性子、散乱中性子の波数ベクトル、 $m_n$  は中性子の質量である。中性子散乱実験では、単位エネルギー、単位立体角、単位時間当たりに試料から散乱される中性子数の、入射中性子に対する割合を測定する。その割合のことを散乱断面積

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega dE}$$

と表記する。次項でその散乱断面積について簡単に説明する。

### 1.2.2 散乱断面積

本項では、中性子散乱における散乱断面積<sup>25) - 27)</sup>についてまとめる。

#### 弾性散乱断面積

核ポテンシャルによって中性子が散乱された場合の核散乱断面積は Born 近似により求められる。散乱が干渉性散乱、即ち Bragg 散乱である場合の核散乱断面積は、

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega dE} = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} |F(\mathbf{Q})|^2 \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G}) \delta(\omega) \quad (1.6)$$

である。 $N$  は体積  $v_0$  中の単位格子の数、 $\mathbf{G}$  は逆格子ベクトル、 $F(\mathbf{Q})$  は結晶構造因子で、

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_p \bar{b}_p e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_p} e^{-W_p(\mathbf{Q})} \quad (1.7)$$

と表される。積算は一つの単位格子内にある全ての原子について実行される。ただし、 $\bar{b}_p$  は原子  $p$  の平均散乱長、 $\mathbf{r}_p$  は単位格子原点から原子  $p$  への位置ベクトル、 $e^{-W_p(\mathbf{Q})}$  は Debye-Waller 因子である。

試料が長距離磁気秩序状態にある場合、磁気ブラッグ散乱が起こり、その磁気散乱断面積は

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega dE} = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} |F_M(\mathbf{Q})|^2 \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G}) \delta(\omega) \quad (1.8)$$



と表される。 $F_M(\mathbf{Q})$  は磁気構造因子と呼ばれ、次のように表される。

$$F_M(\mathbf{Q}) = \gamma r_0 \sum_p f(Q) \langle \mathbf{m}_p \rangle_{\perp} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_p} e^{-W_p(\mathbf{Q})} \quad (1.9)$$

ただし、 $\gamma$  は中性子の  $g$ -因子で  $\gamma = 1.9132$ 、 $r_0$  は古典電子半径で  $r_0 = e^2/m_e c^2 = 0.28179 \times 10^{-12} \text{cm}$ 、 $\langle \mathbf{m}_p \rangle_{\perp}$  は磁気イオン  $p$  の持つ磁気モーメントの散乱ベクトルに垂直な成分の熱平均を表す。 $f(Q)$  は空間的に広がっている不対電子密度を Fourier 変換したもので、磁気形状因子と呼ばれている。1.9 式から磁気 Bragg 散乱は磁気モーメントの二乗に比例することが分かる。

### 非弾性散乱断面積

ここでは、1-フォノン散乱断面積及び1-マグノン散乱断面積について記述する。フォノン分枝  $\alpha$  による1-フォノン散乱断面積は

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} \sum_{\alpha} |F_{\alpha}(\mathbf{Q})|^2 S^{\alpha\alpha}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (1.10)$$

ただし、

$$S^{\alpha\alpha}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle N^{\alpha}(-\mathbf{Q}, 0) N^{\alpha}(\mathbf{Q}, t) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (1.11)$$

$$\langle N^{\alpha}(-\mathbf{Q}, 0) N^{\alpha}(\mathbf{Q}, t) \rangle = \frac{1}{2\omega_{\alpha}(\mathbf{Q})} [n_{\alpha}(\mathbf{Q}) e^{-it\omega_{\alpha}(\mathbf{Q})} + \{1 + n_{\alpha}(\mathbf{Q})\} e^{it\omega_{\alpha}(\mathbf{Q})}] \quad (1.12)$$

ここで、 $N^{\alpha}$  は格子振動の  $x$ 、 $y$  或いは  $z$  成分（規準振動）を、 $\omega_{\alpha}$  はフォノンのエネルギーを表す。 $n_{\alpha}(\mathbf{Q})$  は Bose-Einstein 因子と呼ばれるもので、

$$n_{\alpha}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{\exp\{\hbar\omega_{\alpha}(\mathbf{Q})/k_B T\} - 1} \quad (1.13)$$

と表す。ただし、 $k_B$  は Boltzmann 定数である。 $F_{\alpha}(\mathbf{Q})$  は動的構造因子と呼ばれ、

$$F_{\alpha}(\mathbf{Q}) = \sum_p \frac{\bar{b}_p}{\sqrt{m_p}} (\mathbf{Q} \hat{e}_{p\alpha}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_p} e^{-W_p(\mathbf{Q})} \quad (1.14)$$

と表される。ここで、 $m_p$  は原子  $p$  の質量、 $\hat{e}_{p\alpha}$  は偏極ベクトルを表す。式 1.12 の第一項はフォノンの消滅を、第二項は生成を表す。式 1.10 と式 1.14 から、1-フォノンの散乱強度は  $Q^2$  に比例することが分かる。

ハイゼンベルグ反強磁性体における1-マグノン散乱断面積は

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma^2}{d\Omega dE} &= (\gamma r_0)^2 \frac{k_f}{k_i} \left| \frac{1}{2} g F_M(\mathbf{Q}) \right|^2 \left\{ 1 + \left( \frac{Q_z}{|Q|} \right)^2 \right\} \frac{1}{2} S e^{-2W} \\ &\times \frac{(2\pi)^3}{N v_0} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}} \left[ n(\mathbf{q}) \delta(\omega(\mathbf{q}) + \omega) \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{q} - \mathbf{G}) \right. \\ &\left. + \{1 + n(\mathbf{q})\} \delta(\omega(\mathbf{q}) - \omega) \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \mathbf{G}) \right] \end{aligned} \quad (1.15)$$

と表される。ただし、 $n(\mathbf{q})$  は Bose-Einstein 因子、 $W$  は Debye-Waller 因子、 $\mathbf{q}$  は波数ベクトル。式 1.15 中の  $\{1 + (\frac{Q_z}{|Q|})^2\}$  項は散乱ベクトルに垂直な磁気モーメントの成分のみが磁気散乱強度を与え、且つ磁気モーメントの  $x$ 、 $y$  成分のみが非弾性散乱強度を与えることを表す。二行目はマグノンの消滅を、三行目は生成を表す。

### 1.2.3 三軸型中性子分光器

本項では、三軸型中性子分光器について説明する。三軸型中性子分光器は主として原子炉から発生する中性子を線源として用いられる。本研究で主に使用した、日本原子力研究所の改三号炉内のビームポート 6G に設置された三軸分光器 TOPAN の概略図を図 1.9 に示す。右手、左手系や、装置の geometry の違いはあるが、世界中で使用されている殆どの三軸型中性子分光器は図 1.9 のような構成になっている。原子炉で発生した白色中性子はモノクロメータによって単色化される。単色化された中性子は測定試料によって散乱され、散乱中性子のうちの特定のエネルギーを持つものだけを取り出すためにアナライザが用いられる。エネルギーの選別された散乱中性子は、最終的に検出器に到達する。検出器には  $^3\text{He}$  ガスの比例計数管が使用されることが多い。原子炉から検出器に至るまでの中性子の飛行経路には、図中に示すように、ソーラスリット型のコリメータが設置される。コリメータは、中性子の水平及び垂直方向への広がりを制限するための装置で、その開き角によって装置分解能を変化させることができる。開き角を小さくすればするほど分解能は向上するが、それにもなって散乱強度が減少していく。実験の目的に合わせて適切なコリメータを使用できるか否かで得られる実験データの精度 ( $S/N$ ) が大きく変わってくる。モノクロメータと試料の間には、入射中性子の強度に比例する低感度の検出器があり、モニタと呼ばれている。モニタを使用する理由は、原子炉から取り出される中性子の線束が、時間によって変動するため、これにより入射中性子の強度に対する散乱中性子の割合を求めることができる。更に、試料の前後には narrower と呼ばれるスリットが置かれ、これは直接試料に当たらない中性子等の、バックグラウンドの原因になるものをできるだけ排除するための装置である。モノクロメータやアナライザには多くの場合反射率の高い、Pyrolytic Graphite (PG) の  $c$  軸配向結晶が用いられる。

図 1.10 に中性子散乱のダイアグラムを示す。これは、入射、散乱中性子の波数ベクトル  $\mathbf{k}_i$ 、 $\mathbf{k}_f$  と、散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  の関係を逆格子空間上に記したものである。モノクロメータやアナライザによって入射、及び散乱中性子のエネルギーを変えることは、図中の  $\mathbf{k}_i$ 、 $\mathbf{k}_f$  の大きさを変えることに対応する。 $2\theta_s$ 、 $\omega_s$  を変えることによって散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  の方向と大きさが変わる。三軸分光器が測定できる領域は  $2\theta_s$ 、 $\omega_s$ 、 $\mathbf{Q}$  の三つのベクトルで三角形が作れる範囲に限られる。



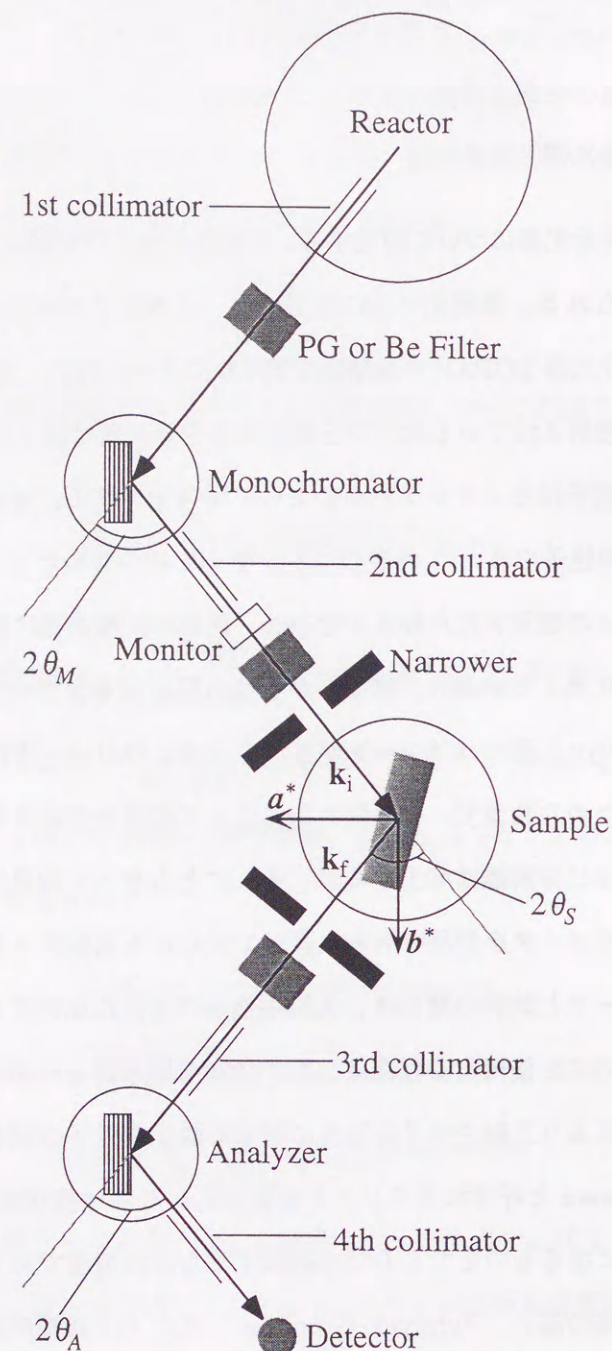


図 1.9: 三軸型中性子分光器の概略図。線源は、原子炉を用いた定常ビーム源である。右手系で実験する場合の典型的な配置を示す。モノクロメータ及びアナライザには通常、反射率の高い PG の  $c$  面配向結晶の  $(0\ 0\ 2)$  面が用いられる。

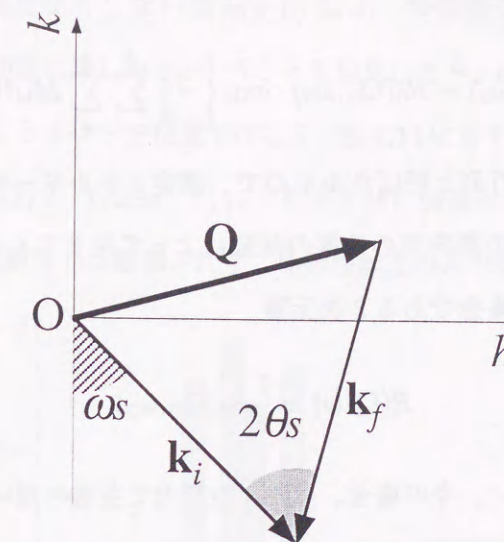


図 1.10: 右手系における中性子散乱ダイアグラム。 $2\theta_s$  は散乱角、 $\omega_s$  は試料の回転角を表す。

最後に非弾性散乱実験における  $E_i$  モードと  $E_f$  モードについて記述する。 $E_i$  モードは入射中性子のエネルギーを一定にして、アナライザを動かすことによりエネルギー遷移を変えていく方法で、 $E_f$  モードはその逆である。 $E_i$  モード時は、高調波を排除する PG Filter はモノクロメータとモニタの間に挿入され、 $E_f$  モードでは試料とアナライザの間に挿入される。そのため  $E_f$  モードでは、モニタは高調波が混入している中性子線の強度を測ることになる。高調波の混入率には入射エネルギー依存性があるため、エネルギー遷移の異なる散乱中性子の強度を比較する場合、その補正を行わなければならない (Cowley 補正<sup>28)</sup>)。

#### 1.2.4 装置分解能

中性子散乱実験では、 $S(\mathbf{Q}, \omega)$  を測定していることになるが、実際の生データはこれを装置分解能で convolute したものになっている。この装置分解能関数は  $\mathbf{Q}$  や  $\omega$  に依存しており、このため、生データのプロファイルは  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  の形を正しく反映していない場合があり、装置分解能関数を deconvolute してから議論する必要がある。

三軸型分光器での分解能関数は、モノクロメータやアナライザのモザイクネス、コリメータを透過してきたビームのプロファイル等を Gauss 分布で近似すると、解析的に次のように表すことができる<sup>29)</sup>。 $\mathbf{Q}$  の三次元、及び  $\omega$  を各々 1~3 及び 4 番目の成分として取る座標系  $X_k (k=1\sim4)$  を用いると、装置を



( $Q_0, \omega_0$ ) に合わせた場合、分解能関数は

$$R(Q - Q_0, \omega - \omega_0) = R_0(Q_0, \omega_0) \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 \sum_{l=1}^4 M_{kl}(Q_0, \omega_0) X_k X_l \right\} \quad (1.16)$$

となる。ここで、 $M_{kl}$  は分解能行列と呼ばれるもので、測定エネルギーやモノクロメータ、アナライザ結晶の種類、コリメータの値等の測定時の装置の状態によって決まるものである。この分解能関数は、中心の値の  $1/2$  の値となる点の集合である 2 次元面

$$R(Q, \omega) = \frac{1}{2} R_0(Q_0, \omega_0)$$

を用いてその形を示すことが多い。今の場合、( $Q, \omega$ ) 空間内で主軸の傾いた超楕円体になっている。この超楕円体は、測定する ( $Q, \omega$ )、使用中性子のエネルギー等によって複雑にその方向や大きさが変化する。このように、同じ散乱でも測定する条件によって見え方が変わってくるため、三軸型分光器では適切な条件で実験を行なうことが最も重要である。

### 1.3 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のスピンドイナミクス

本節では、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  におけるスピンドイナミクスについて、中性子散乱を用いて行なわれてきた現在までの研究結果について記述し、その理論的なアプローチについても簡単に紹介する。まず最初に動的な磁気相関であるスピン揺動について記述（第 1.3.1 項）し、続いて第 1.3.2 項で、最近発見された、ホール濃度  $1/8$  付近における静的な磁気相関について記述する。

#### 1.3.1 スピン揺動

前述の通り、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  は  $T_N$  ( $\sim 325\text{K}$ ) 以下で三次元長距離反強磁性を示し、2%程度のホールドーピングによってその秩序は完全に消失する。しかしながら短距離的な二次元反強磁性相関は、ドーピングが進んで超伝導が出現しても、二次元スピン揺動という形でその性質を色濃く残しており、超伝導の発現において反強磁性相関が大きな寄与をしている可能性が示唆されている。

$0.00 \leq x < 0.02$  の  $T > T_N$ 、及び  $0.02 < x < 0.06$  のスピングラス領域においては、時間的に非常にゆっくりとしたスピン揺動に対応する準弾性磁気ピークが、コメンシュレートな位置、即ち反強磁性ゾーン中心 ( $\pi, \pi$ ) で中性子散乱によって観測されている<sup>6)</sup>。Keimer らは  $0.00 \leq x \leq 0.04$  において、スピン-スピン相関（同時刻相関）を測定し、その相関距離の温度依存性が、相関距離の逆数  $\kappa$  を用いて

$$\kappa(x, T) = \kappa(x, 0) + \kappa(0, T) \quad (1.17)$$

と記述でき、低温において温度依存しない項  $\kappa(x, 0)$  はホール濃度のみで決まり、相関長  $\xi(x, 0)$  ( $= 1/\kappa(x, 0)$ ) はホール間の平均距離に等しい、ということを発見した<sup>6)</sup>。ホールのドーピングが進んで、 $x \geq 0.06$  の超伝導領域に入ると、コメンシュレート位置ではなく、図 1.11 に示すような四つのインコメンシュレートな位置 ( $1/2 \pm \varepsilon, 1/2, 0$ )、( $1/2, 1/2 \pm \varepsilon, 0$ ) に、ロッド状に強度が分布する磁気非弾性散乱が観測された<sup>30)-35)</sup>。この散乱は弾性散乱では観測されず、非弾性散乱のみで観測されることから、磁気相関が、

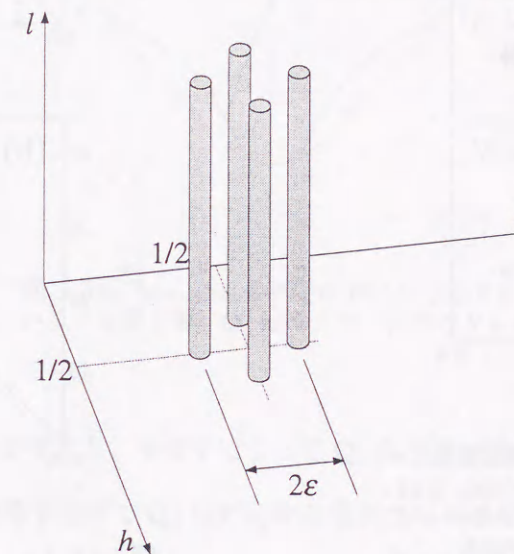


図 1.11:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の超伝導領域の組成において発見された、インコメンシュレートな非弾性磁気ロッド。

純粋にスピン揺動のみであることを示している。また、逆格子空間でロッド上に観測されることから、この磁気相関は二次元的、即ち  $\text{CuO}_2$  面内の相関に対応する。このスピン揺動の励起は、パルス中性子を用いた高エネルギー実験によって  $120\text{meV}$  付近まで観測され<sup>36)</sup>、インコメンシュレートなスピン相関が広いエネルギー領域にわたって保たれていることが示唆された。

更に最近、 $0.00 \leq x \leq 0.30$  の広い Sr 組成領域において、 $\omega \sim 2\text{meV}$  程度の低エネルギー励起について、スピン揺動の研究が中性子非弾性散乱によって系統的に行なわれた<sup>37)</sup>。その結果、インコメンシュレートなスピン揺動は超伝導を示す組成領域 ( $0.06 \leq x \leq 0.25$ ) にのみ存在している事が発見された（図 1.12）。そして、インコメンシュラビリティ（格子不整合性） $\varepsilon$  は、 $x \sim 1/8$  付近まではホール濃度とほぼ一致し、それより高濃度側では  $\varepsilon \sim 1/8$  で飽和することも分かった（図 1.13(a)）。更に、 $\varepsilon$  と超伝導転移温度  $T_c$  を比較した結果、図 1.13(b) に示すように、両者の値がアンダードーピング領域において比例関係にあることを発見した。この結果は、“インコメンシュレートな” スピン揺動が、超伝導の発現に大きく寄与していることを示す重要な結果である。オーバードープ領域においてこの比例関係からずれ



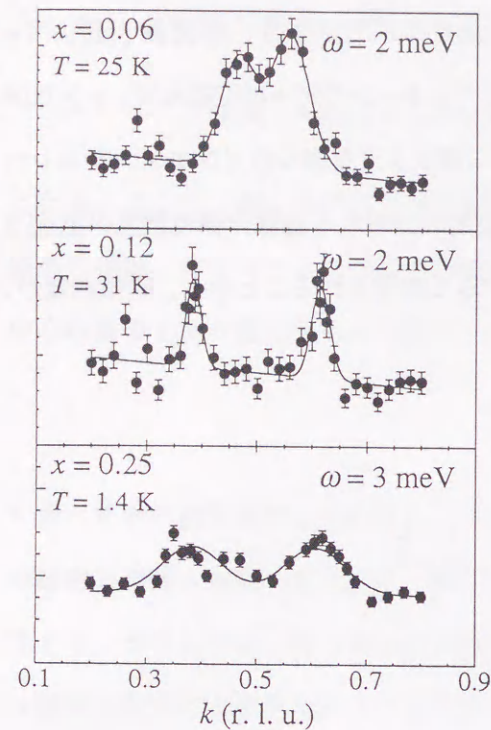


図 1.12:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の磁気非弾性散乱ピーク<sup>37)</sup>。上から順に Sr 濃度が  $x = 0.06, 0.12, 0.25$  における  $(1/2, 0)$  スキャンのデータ。三つの組成で明瞭な二つのピークが存在し、インコメンシュラビリティ  $\varepsilon$  が、ほぼ Sr 濃度、即ちホール濃度に一致している。

る現象については、ドーピングされたホールの性質が最適ドーピング量付近で変化しているためだという主張がされているが、現状ではまだ解明されていない。

更に、 $x = 0.15, 0.18$  では、低エネルギーの励起が抑制される明瞭なスピングャップが、李らによって発見された<sup>38)</sup>。このスピングャップは  $T > T_c$  においても観測されることから、彼らは、このギャップが超伝導ギャップに対応しているのではなく、RVB 状態からのスピン励起に対応しているのではないかと推論している。RVB 状態は非磁性で、シングレットの結合エネルギーよりも小さなエネルギーの励起は抑制されるためにスピン励起にはギャップが存在する。もしそうならば、 $t$ - $J$  モデルの計算結果から予想されている<sup>39)</sup> ように、スピングャップはアンダードーピング領域においても、更に高温の領域で観測される可能性があるが、現在のところ、中性子散乱研究においてそれを示唆する結果は得られていない。

超伝導組成領域において観測される、インコメンシュレートなスピン揺動の起源について、現在は二つの有力な説が提唱されている。

一つはフェルミ面のネスティングモデルである。このモデルでは、インコメンシュレートな磁気非弾性散乱は準粒子の励起によるものであると考える。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  のフェルミ面の形状は、理論的には図

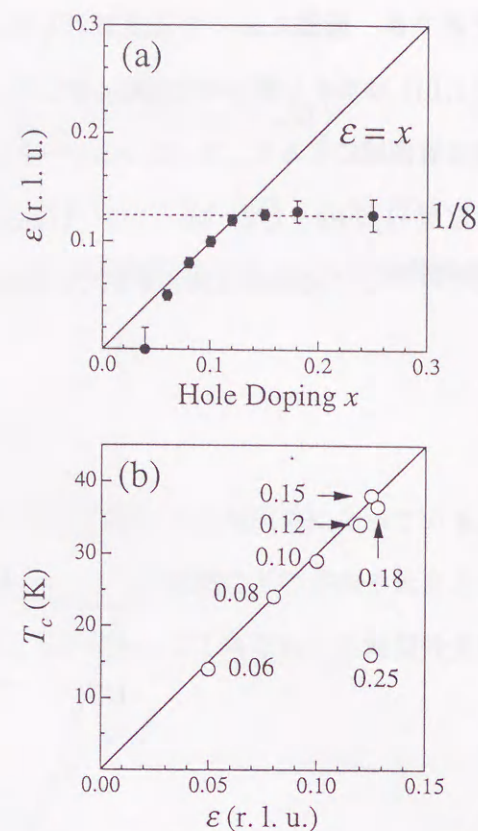


図 1.13:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の磁気非弾性散乱ピークのホール濃度  $x$ 、インコメンシュラビリティ  $\varepsilon$ 、超伝導転移温度  $T_c$  の間の関係<sup>37)</sup>。

1.14 の様になると予想されている。この時、フェルミ面の曲率が最も小さいと考えられる、図中に示す

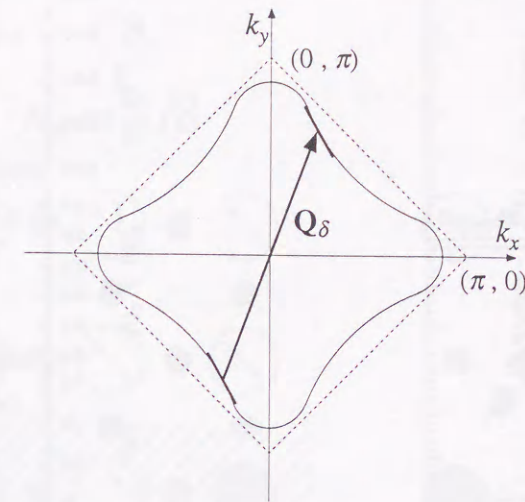


図 1.14:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  において予想されているフェルミ面。 $\mathbf{Q}_\delta$  はネスティングベクトル。

ようなネスティングが起こるとすると、中性子によって  $\mathbf{Q}_\delta$  の方向に散乱される準粒子はそれ以外の散乱に比べて極めて多くなり、逆格子空間で  $\mathbf{Q}_\delta$  に対応する場所でピークが観測されるはずである<sup>40)</sup>。ホールドーピングによってフェルミ面の形状は変化するから、それに従って  $\mathbf{Q}_\delta$  も変化し、ピーク位置のホール濃度依存性も説明できる。しかし最近、フェルミ面の形状が  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  とは異なる  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  においても、インコメンシュレートなスピン揺動が発見され、ホール濃度に対するピーク位置の依存性も、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の結果とはほぼ一致していることから、現状ではピークの起源をこのモデルで説明することは困難であり、さらなる理論的な展開が要請されている。

インコメンシュレートピークを説明するもう一つのモデルとして、“ストライプモデル”がある<sup>41)</sup>。これは、図 1.17 に示すように、ドーピングされたホールが運動エネルギーを得るためにストライプ上に配列し、ストライプをはさむ反強磁性的な相関を持つドメインが互いの位相を反対にするように配列する、というモデルである。この場合、ストライプと垂直な方向にスピンの周期の変調が起こることによってピークの位置が  $(\pi, \pi)$  から分裂してインコメンシュレートになる。インコメンシュラビリティの  $x$  依存性については、ホールドーピングによってストライプの周期が変わり、変調ベクトルが変化する事によって説明でき、超伝導状態ではこの構造が動的に揺動していると考えられている。このモデルは最初、 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  や  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  における磁気構造を説明するために考案されたモデルであり、 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  における静的な磁気相関と、超伝導の抑制と、Nd 置換によって安定化する LTT 相の三つの相関関係を非常に良く説明できるが、それについては次項で詳しく記述する。



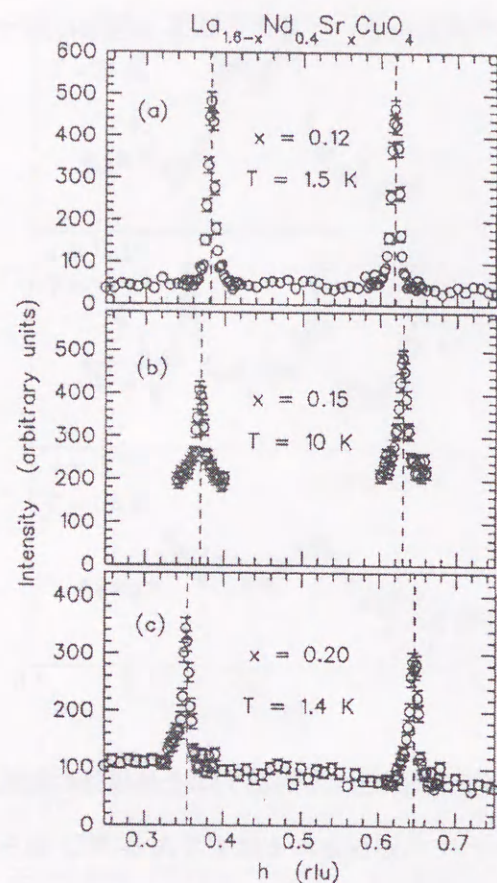


図 1.15:  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の磁気弾性散乱ピーク<sup>43)</sup>。上から順に Sr 濃度が  $x = 0.12$ ,  $0.15$ ,  $0.20$  における ( $h \ 1/2 \ 0$ ) スキャンのデータ。三つの組成で明瞭な二つのピークが存在し、インコメンシュラビリティ  $\varepsilon$  が、ほぼ Sr 濃度、即ちホール濃度に一致している。

### 1.3.2 静的スピン相関

前項で記述した通り、これまで  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の超伝導組成領域にのみ存在するインコメンシュレートな磁気相関は、純粋に動的な成分のみであると考えられていた。しかしながら最近、Tranquada らは、 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の中性子散乱実験において、インコメンシュレートな“静的な”磁気相関を示唆する磁気弾性ピーク（図 1.15）を発見した<sup>41)-43)</sup>。 $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の  $\text{La}^{3+}$  サイトを  $\text{Nd}^{3+}$  で置換した系であり、実験で用いられた  $y = 0.4$  の濃度領域では、最低温においては LTT 相が安定である<sup>44)</sup>。Tranquada らは、 $x = 0.12, 0.15, 0.20$  において磁気弾性ピークの観測を行なった結果<sup>43)</sup>、以下の事を発見した。

1. 磁気弾性ピークは、LTT 相にのみ存在する。
2. ピークの積分強度  $\langle M \rangle^2$  は  $x = 0.12$  が最大である（図 1.16(b)）。

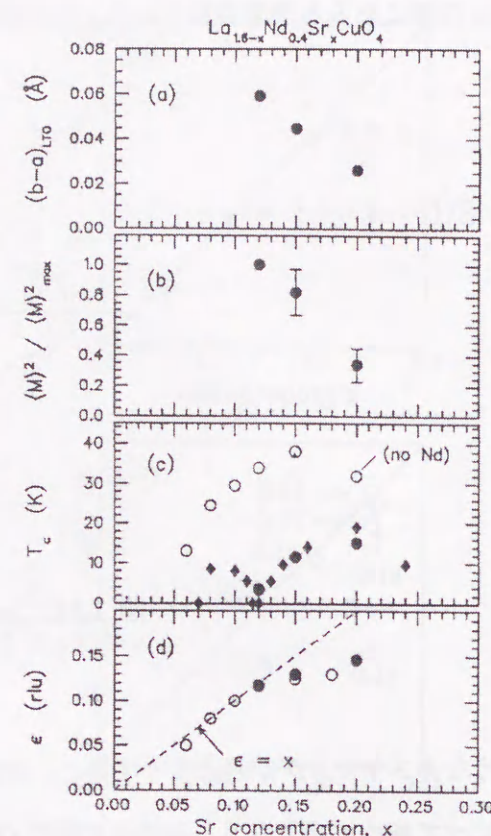


図 1.16:  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  における諸物理量の Sr 濃度依存性<sup>43)</sup>。図 (a) は orthorhombicity (LTO 相における歪みの大きさ) を示す。(b) は規格化された磁気弾性散乱の積分強度に対応する。図 (c)、(d) 中の白丸は山田らによって測定されたデータ<sup>37)</sup>。(d) の  $\varepsilon$  はインコメンシュラビリティである。

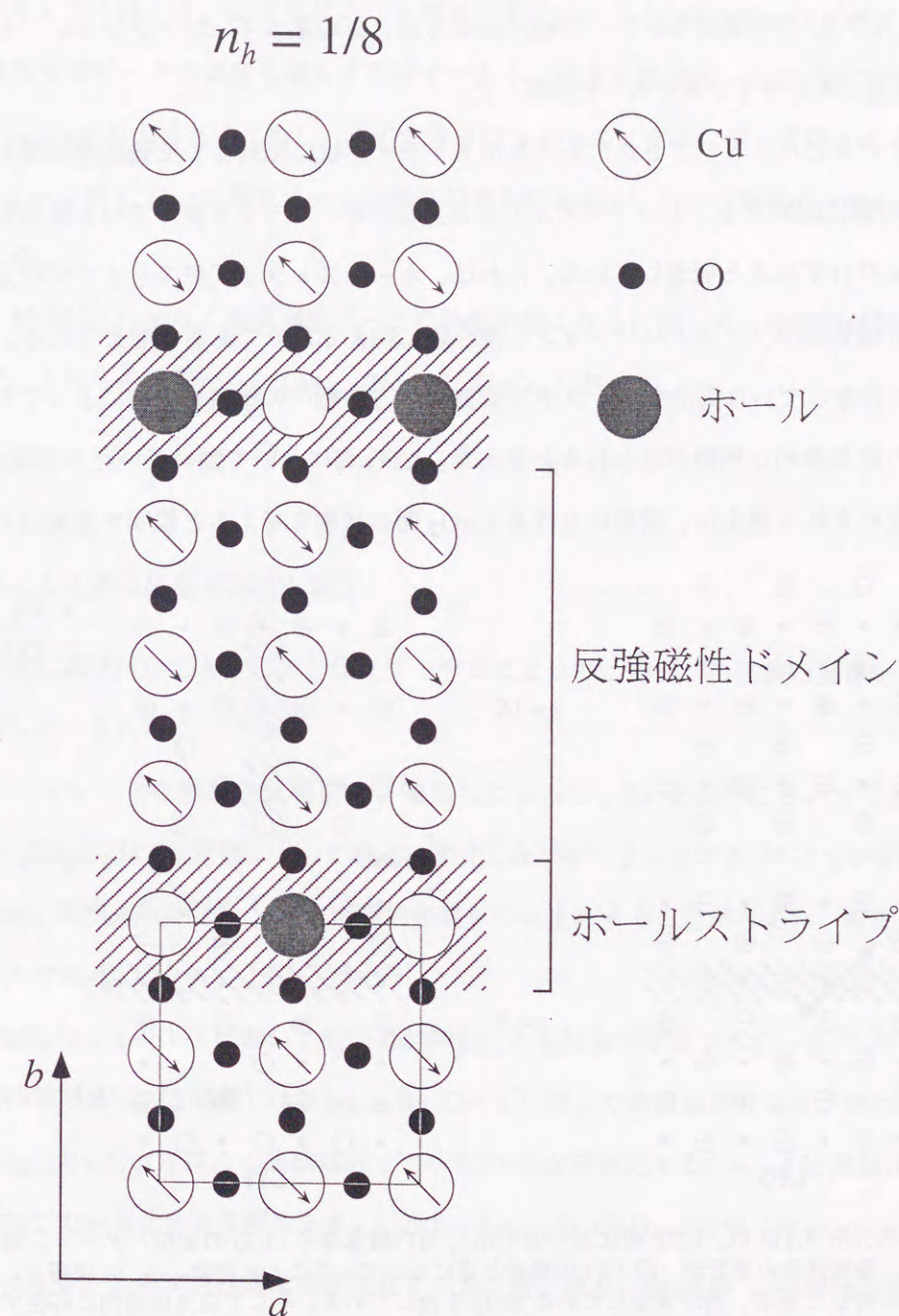


図 1.17: Tranquada らによって提唱された Cu 酸化物における“ストライプモデル”の概略図<sup>41)</sup>。ホール濃度  $n_h = 1/8$  の場合の磁気構造の unit cell を示している。ホールは Cu サイト 1 つにつき 0.5 個入ると仮定されている。図中の点線で書かれた四角は、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の反強磁性秩序状態における磁気 unit cell を表わしている。この磁気構造が、 $(1/2 \ 1/2 \pm \varepsilon \ 0)$  の二つの位置にピークを与えられている。



3. インコメンシュラビリティ $\varepsilon$ は、ホール濃度 $x$ にほぼ一致し、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ におけるスピン揺動の $\varepsilon$ と一致する(図 1.16(d))。

このうちの 1. 及び 3. の実験結果から、Tranquada らは、この系のインコメンシュレートな静的磁気相関の起源として、“ストライプモデル”を提唱した。

ストライプモデルとは、ドーパされたホールがストライプ状に配列して反強磁性相関を持つ領域と分離し、図 1.17 の様に配列する、というモデルである。この時、ホールを挟んでいる反強磁性ドメインは互いに位相が $\pi$ だけずれると仮定している。これは、ホールストライプがストライプの方向と垂直に動く場合に生じる磁気的なフラストレーションを最小限に抑えるためであると考えられる。彼らは、超伝導領域において存在していた動的なストライプ相関が、LTT 相への構造相転移によってその揺動がピン止めされ、その結果静的な相関が現われると考えた。LTO 相において動いていたストライプが LTT 相においてピン止めされる理由は、両相における  $\text{CuO}_2$  面の状態を考えると説明できる。

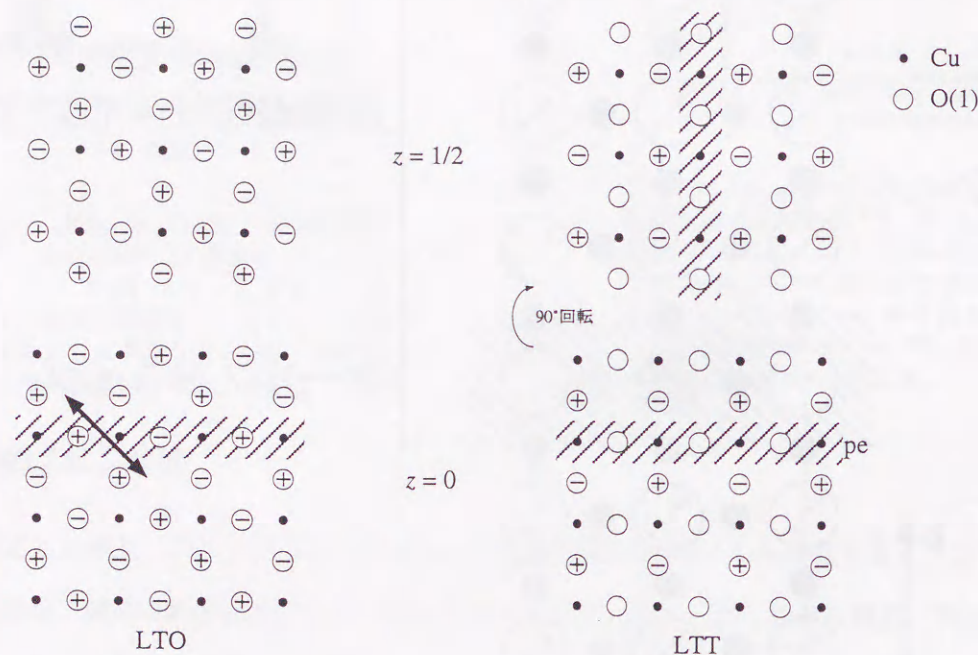


図 1.18: LTO 相、LTT 相における  $\text{CuO}_2$  面内酸素原子 O(1) の変位パターン。銅原子、酸素原子の表記が、図 1.17 の場合と逆になっていることに注意。⊕、⊖ は各々、紙面に対して手前、奥に変位している O(1) を表している。そして白丸は面内に存在する O(1) を表す。斜線部分はホールストライプ。

図 1.18 に、LTO、LTT 両相における  $\text{CuO}_2$  面の Buckling パターンの模式図を示す。これを見れば分かるように、LTO 相における  $\text{CuO}_6$  八面体の Buckling による面内酸素原子 O(1) の変位が作る等ポテンシャル面のパターンは斜線で示したストライプの方向に対して  $45^\circ$  ずれて存在している。この場合、ストライプは図中左に示す矢印のように、等ポテンシャル面に沿って動くことができる。一方 LTT 相に

おける変位パターンは図中右のように、ストライプに平行になっているため、そこでストライプがピン止めされる。そしてピン止めされたストライプは、 $z = 0, 1/2$  の Buckling パターンを反映して面間で直交する。この考え方に従えば、LTT 相における酸素の変位が大きければ大きいほどピン止めの効果が大きくなり、磁気弾性ピークの強度も増大するはずである。酸素の変位は、LTT 相に転移する前の LTO 相における Buckling の大きさに比例し、その大きさは  $x$  が小さくなるに従って増大する(図 1.16(a))。従って、“2.  $x = 0.12$  において磁気ピークの強度が最大になる。”という結果はこれによって説明できると考えられる。

更に、図 1.16(b)、(c) から、磁気弾性ピークの強度が強くなるに従って、超伝導が抑制が強くなることが分かった。これらの結果から、 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  において、

1. 超伝導の抑制
2. LTT 相の安定化
3. ピン止めによる静的磁気相関の出現

が、非常に密接に結び付いており、ストライプモデルによってこの三つの現象の関係が矛盾無く説明できることが明らかにされた。

インコメンシュレートな静的磁気相関は、廣田らによって、Zn 置換系においても観測された<sup>45)</sup>。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$  は Zn 置換によって構造は変化しないが、 $S = 0$  の  $\text{Zn}^{2+}$  イオンが  $\text{Cu}^{2+}$  イオンと置換されるため、磁気的なポテンシャルが動的相関をピン止めすることが考えられ、廣田らの結果はこれを支持するものである。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  は、 $x \sim 1/8$  において超伝導が抑制される現象が確認されている<sup>24, 46)</sup>。 $x \sim 1/8$  における超伝導の抑制現象(1/8 問題)は、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  において最も顕著になり、殆ど超伝導を示さなくなる<sup>10)</sup>。 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  はこの組成付近でのみ LTT 相が安定化するため、1/8 問題は LTT 相の存在を本質的に内包しているとする主張もある。しかし、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  においては macroscopic な LTT 相は存在しないにもかかわらず超伝導は抑制されている。更に最近、Bi-系や Y-系超伝導体にも、 $x \sim 1/8$  における超伝導の抑制現象が確認され、超伝導抑制は必ずしも LTT 相の出現を伴わないという事が明らかになった。同時に Zn 置換系における静的磁気相関の存在<sup>45)</sup>によって、ピン止め中心に成りうるのが、LTT 構造だけではないということも示された。これらの結果から、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の  $x \sim 1/8$  における超伝導抑制の起源として、静的磁気相関の存在が予想された。事実、 $\mu\text{SR}$ <sup>46)</sup> や NMR<sup>47)</sup> の結果から、 $x \sim 1/8$  において、磁気秩序転移が観測されていた。鈴木らは、この結果に注目し、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の  $x = 0.12$  において中性子回折実験を行なって磁気弾性ピークの探索を行なった。その結果、図 1.19 に



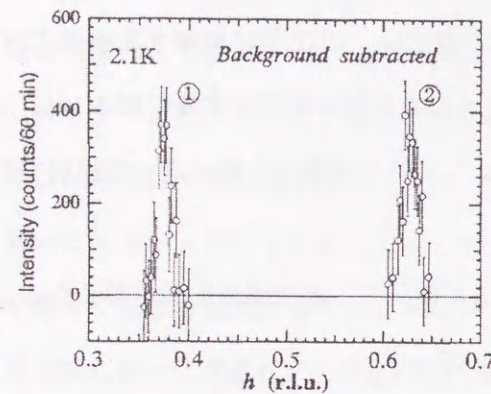


図 1.19:  $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  の格子不整合磁気ピーク<sup>48)</sup>。二軸分光器による  $(h \ 1/2 \ 0)$  スキャンのデータであり、バックグラウンドが差し引かれた形で示されている。

示すように、インコメンシュレートな位置に磁気弾性ピークが確認され、その出現温度は  $T^* = 45\text{K}$  と見積もられた<sup>48)</sup>。更に、中性子回折実験に用いた試料から切り出した試料を用いて、超音波実験を行ない、図 1.20 に示すように、 $(C_{11} + C_{12} + 2C_{66})/2$  モードの音速が  $T^*$  付近から急速にソフト化する現象を発見した。このモードは  $[1 \ 1 \ 0]$  方向に走る縦波に対応し、新たな構造相転移への前駆現象であることを示唆している。彼らはこのソフト化が、従来存在している LTO 相から LTT 相への転移の前駆現象であり、この前駆現象、即ち LTT 的な構造の揺らぎがスピン揺動のピン止めを生み、磁気秩序を出現させていると主張した。しかし音速のソフト化は、構造相転移を間接的に反映する現象であり、具体的な構造の変化を決定することは困難である。この主張に対する決定的な確証を得るためには、後述する、この系の構造相転移を直接反映するソフトフォノンの振る舞いを中性子散乱で観測し、議論していく必要がある。

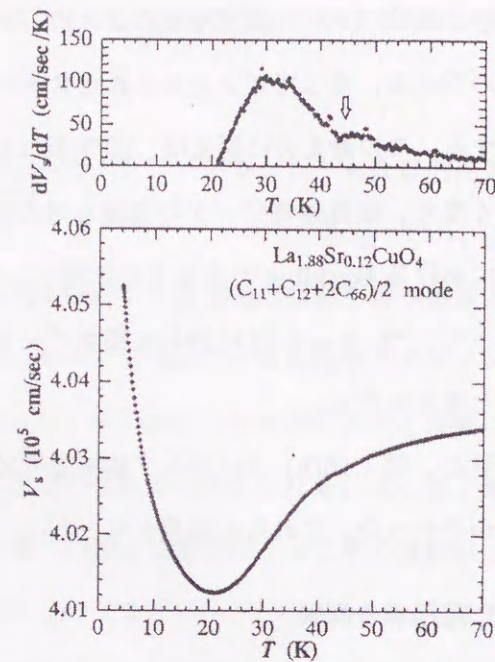


図 1.20:  $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  における  $(C_{11} + C_{12} + 2C_{66})/2$  モードの音速測定結果<sup>48)</sup>。このモードは、 $[1 \ 1 \ 0]$  方向の縦波に対応する。上図は音速  $V_s$  の温度微分  $dV_s/dT$  の温度変化。白抜きの矢印で示した温度付近から磁気ピークが出現すると主張している。下図は  $V_s$  の温度変化。

#### 1.4 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の格子ダイナミクス - フォノン

BCS 超伝導体においては、クーパー対の形成にフォノンが大きな寄与をし、 $T_c$  はフォノンのエネルギーが高いほど上昇する。一方高温超伝導体は、フォノンのエネルギーでは説明できない高い  $T_c$  を持つ。特に  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  では、第 1.1.5 項で記述した通り、高温領域における電気抵抗の振る舞い<sup>24, 21)</sup> が、電子-格子相互作用の強い BCS 超伝導体 A15 型化合物での振る舞い<sup>22)</sup> と大きく異なるため、電子-格子相互作用はそれほど強くないという主張がある<sup>23)</sup>。このことから、高温超伝導の発現において、フォノンは本質的には寄与しないと考えられている。しかし高い  $T_c$  を持つ  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  においては、超伝導ギャップが開くことによるフォノンエネルギーのシフト、及び線幅の尖鋭化が中性子散乱<sup>49, 50)</sup> で観測されており、そのエネルギーシフト量は BCS 理論では説明できないものの、高温超伝導の発現に対して、電子-格子相互作用が寄与し得ることを示唆する結果が得られている。

$\text{La}_{214}$  系の超伝導体においては、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  のような、電子-格子相互作用の寄与を示唆する実験結果はまだ観測されていない。しかしながら、格子、特に構造相転移と超伝導の強い相関を示す研究結果はこれまでの様々な実験によって報告されている。特に  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  における、LTT 相の安定化と超伝導の抑制<sup>10, 51)</sup> は、非常に有名な現象である。また、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の構造解析の結果から、LTT 相において、 $\text{CuO}_6$  八面体の傾き角 ( $\equiv \phi$ ) が増加すると共に超伝導の抑制が強くなり、 $\phi > 3.6^\circ$  で完全に消失するという報告もされている<sup>52)</sup>。一方で、LTT 相の存在しない  $\text{La}_{1.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_4$  におい

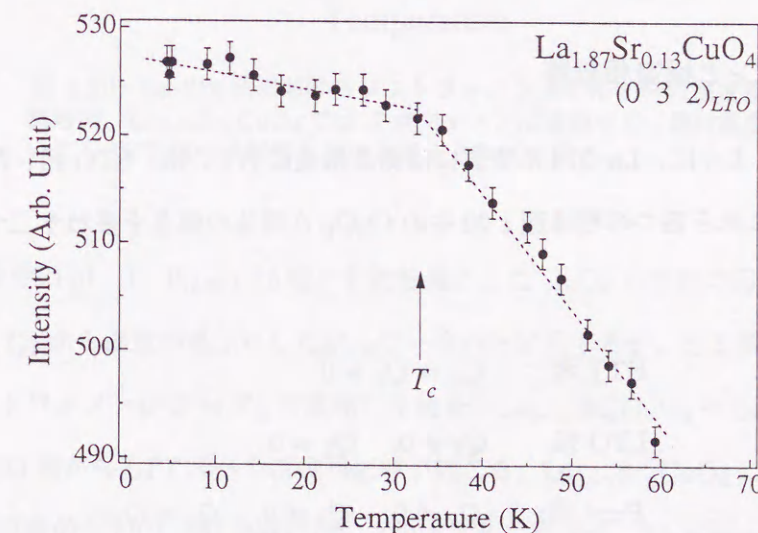


図 1.21:  $\text{La}_{1.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_4$  における、 $(0 \ 3 \ 2)_{\text{LTO}}$  超格子反射のピーク強度の温度変化。測定は中性子散乱を用いて行われた<sup>53)</sup>。

ても、 $T_c$  付近での構造の異常が発見されている<sup>53)</sup>。図 1.21 に示すように、LTO 相における超格子反射  $(0 \ 3 \ 2)_{\text{LTO}}$  のピーク強度は温度の減少と共に増加していくが、その増加率は  $T_c$  で減少する。ピーク



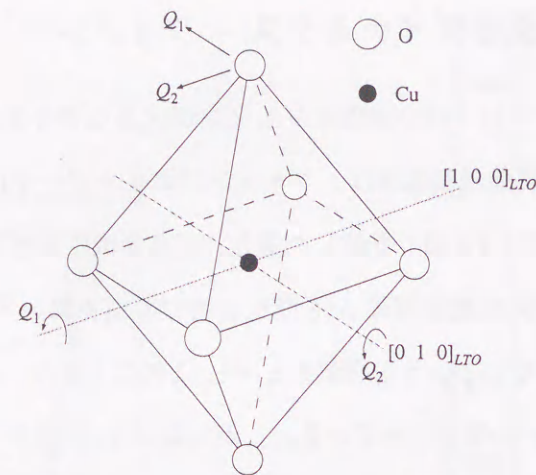


図 1.22: La-214 系における  $\text{CuO}_6$  八面体の模式図。八面体の傾きを表すパラメータを  $Q_1, Q_2$  とした時、四つの結晶構造は、HTT 相 ( $Q_1 = Q_2 = 0$ ); LTO 相 ( $Q_1 \neq 0, Q_2 = 0$ ); *Pccn* 相 ( $Q_1 \neq 0, Q_2 \neq 0, Q_1 > Q_2$ ); LTT 相 ( $|Q_1| = |Q_2| \neq 0$ ) で記述できる。

強度は  $\phi$  の増加と共に大きくなることから、この結果は、超伝導の出現によって  $\phi$  の増加が抑制されたことを示唆している。

以上のように、電子-格子相互作用が強くないと考えられている  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  においても、超伝導の発現と強い相関を示す構造の異常な振る舞いが数多く報告されている。本節では更に、ソフトフォノンに着目して構造と超伝導との相関について、これまで行われてきた研究について記述する。

#### 1.4.1 ソフトフォノンと構造相転移

第 1.1.2 項で記述したように、La-214 系物質には結晶構造に HTT 相、LTO 相、*Pccn* 相、LTT 相の四つの相が存在する。これら四つの相は図 1.22 中の  $\text{CuO}_6$  八面体の傾きを表す二つのパラメータ  $Q_1, Q_2$  を用いて、

HTT 相;  $Q_1 = Q_2 = 0$

LTO 相;  $Q_1 \neq 0, Q_2 = 0$

*Pccn* 相;  $Q_1 \neq 0, Q_2 \neq 0, Q_1 > Q_2$

LTT 相;  $|Q_1| = |Q_2| \neq 0$

のように記述できる。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  が HTT 相から LTO 相に転移する際、( $Q_1 = Q_2 = 0$ )  $\rightarrow$  ( $Q_1 \neq 0, Q_2 = 0$ ) と変化するため、 $\text{CuO}_2$  面に垂直に立っていた  $\text{CuO}_6$  八面体は  $[1\ 0\ 0]_{\text{LTO}}$  ( $a$  軸) を回転軸にして傾く。この回転運動に対応するフォノンのモードは、HTT 相において、ブリルアンゾーン境界

である  $X$  点の光学フォノンモードである。HTT  $\rightarrow$  LTO の構造相転移は、この  $X$  点フォノンがソフト化して凍結することによって起こることが中性子散乱研究によって明らかにされた<sup>54)-58)</sup>。このフォノンモードは、ソフトフォノンモードと呼ばれている。HTT 相における  $X$  点フォノンは、伝播ベクトルが  $\vec{q}_X \equiv (1/2\ \pm 1/2\ 0)$  であり、正方晶の対称性のために二重に縮退している。このフォノンが図 1.23 に示すようにソフト化し、温度  $T = T_{s1}$  で凍結 (フォノンエネルギーが 0 になること) して LTO 相への構造相転移を起こす。この転移は二次相転移である。この時、対称性が正方晶から斜方晶へと低下するため、 $X$  点フォノンの縮退が解ける。一方は、ブリルアンゾーン中心の  $\Gamma$  点モードになり、温度の低下とともにハード化していく。もう一方は、ゾーン境界の  $Z$  点のモードとなる。このモードもソフトフォノンモー

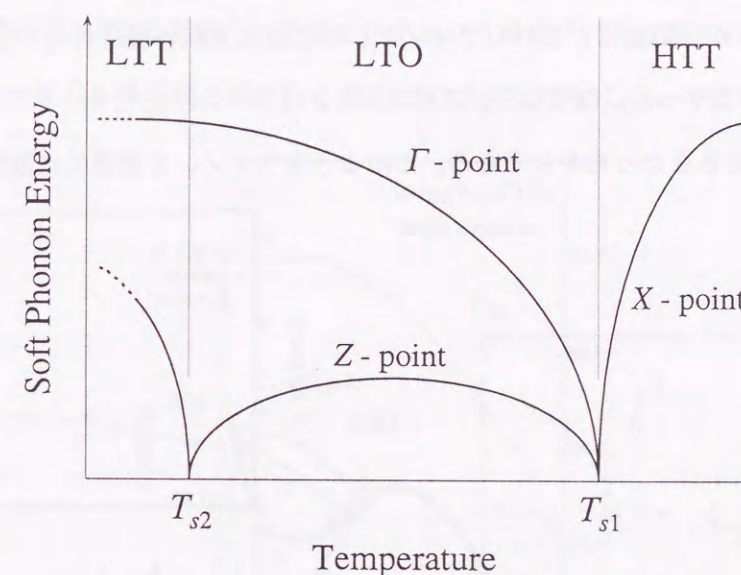


図 1.23: La-214 系におけるソフトフォノンエネルギーの温度変化の概略図。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  では  $Z$  点フォノンは凍結せず、絶対零度においても LTT 相には転移しないと考えられている。

ドであり、図 1.22 中の  $[0\ 1\ 0]_{\text{LTO}}$  ( $b$  軸) を回転軸とした  $\text{CuO}_6$  八面体の回転運動に対応する。 $Z$  点フォノンは、 $T = T_{s1}$  から温度の低下にしたがって一度ハード化するが、ある温度から再びソフト化し始める。このソフトフォノンが  $T = T_{s2}$  で凍結した場合、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  や  $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  で見られるような、LTO 相から LTT 相への構造相転移が起こる。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  においては、 $Z$  点の凍結は起こらないため、巨視的な LTT 相は存在しないと考えられているが、Thurston らによる中性子散乱実験<sup>57)</sup> によって、LTO 相における  $Z$  点のソフト化は観測されている。この結果は、やはり  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  においても、LTT 相へ向かう構造の不安定性が存在するということを示唆している。

図 1.23 に示すようなソフトフォノンのエネルギーの温度依存性は、ランダウ理論から次のように計算できる。図 1.22 の  $Q_1, Q_2$  (伝播ベクトルは HTT 表記で  $(1/2\ \pm 1/2\ 0)$ ) を秩序変数とすると、系の



自由エネルギー  $G$  は

$$G = \frac{\alpha}{2} \sum_{i=1,2} Q_i^2 + \beta_1 \left( \sum_{i=1,2} Q_i^2 \right)^2 + \beta_2 \sum_{i=1,2} Q_i^4 + \dots \quad (1.18)$$

と書ける。この系の構造相転移は二次の転移であるから、6次以上の項を無視し、また  $\alpha$  が温度に敏感であると仮定して  $\alpha \equiv a(T - T_0)$  とすると、ソフトフォノンエネルギーの二乗  $E_{ph}^2$  は

$$E_{ph}^2 = \frac{\partial^2 G}{\partial^2 Q} = a(T - T_0) \quad (T > T_0) \quad (1.19)$$

となり、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  における  $T_{s1}$  が上式の  $T_0$  に相当する。

このように、 $X$ 、 $\Gamma$ 、 $Z$  点は、 $\text{La-214}$  系における構造相転移、及びそれに伴う構造不安定性（揺らぎ）を最も良く反映する。しかし以前は、これらフォノン、特に超伝導転移温度付近の  $Z$  点フォノンに関しては、殆ど研究されていなかった。なぜなら、 $Z$  点フォノンはラマン不活性モードであるために、ラマン散乱で観測することができなかったからである。このようなフォノンを直接的に観測する手段は中性子

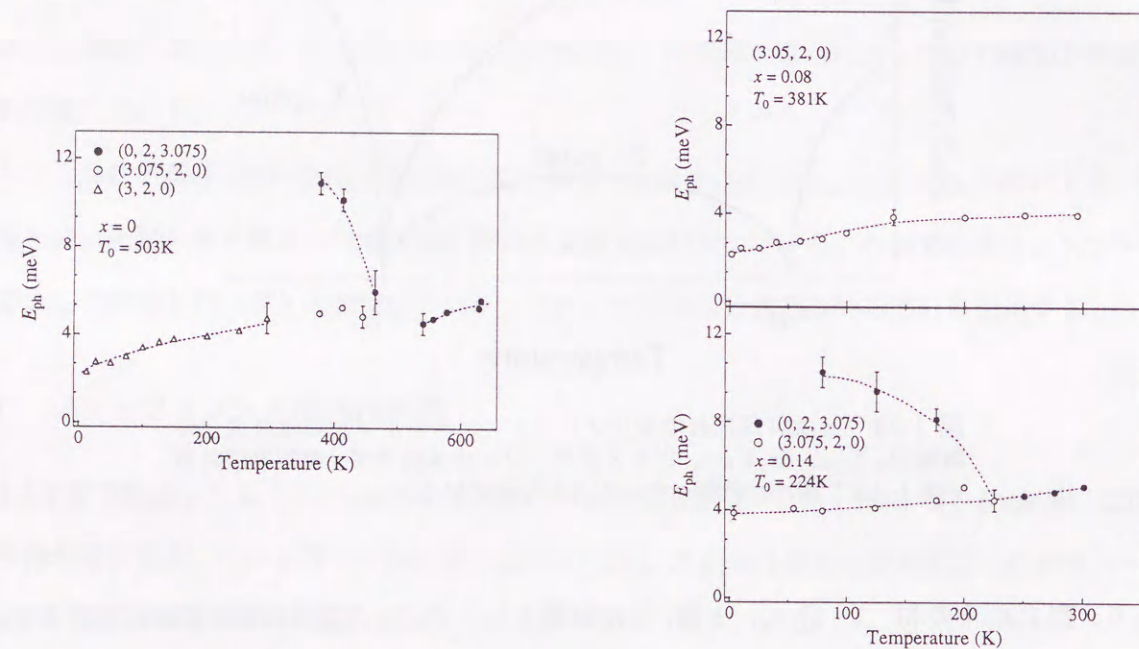


図 1.24:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の  $x = 0.00, 0.08, 0.14$  におけるソフトフォノンエネルギー  $E_{ph}$  の温度変化<sup>57)</sup>。  $T_0$  は  $\text{HTT} \rightarrow \text{LTO}$  の構造相転移温度で、本論文中の  $T_{s1}$  に相当する。

非弾性散乱において他にはなく、前出の Thurston らは、この手段を用いて  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の  $Z$  点フォノンを低温まで直接観測<sup>57)</sup> した初めての研究グループであった。しかし、図 1.24 に示すように、 $Z$  点のソフト化は観測されたが、超伝導との相関を示唆する振る舞いは何も観測されていなかった。李らは、その原因が  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  単結晶試料の品質、サイズ、そして装置分解能の不足にあると考え、高品質で、且つ 1cc を超える大型の単結晶を作製<sup>59)</sup> し、高分解能の中性子線源、三軸分光器を用いて中性子

非弾性散乱による  $Z$  点フォノンの精密な測定を行なった。その結果、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の  $x = 0.15$  において、 $T_c$  近傍で  $Z$  点のソフト化が止まるという現象を発見した<sup>60)</sup> が、この詳細については次項で記述する。

#### 1.4.2 ソフトフォノンと高温超伝導

前述のように、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  のソフトフォノンと超伝導の相関については、これまで様々な研究が行なわれてきたが、はっきりとした相関関係は直接的には確認されていなかった。しかしながら、 $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$  の超音波による弾性定数の測定実験によって、 $(C_{11} - C_{12})/2$  モードの弾性定数は  $T_c$  以上ではソフト化を示し、 $T_c$  以下でハード化を示すという結果<sup>61, 62)</sup> が得られた。更に、外磁場をかけて  $T_c$  を下げるとハード化する温度も低下し、超伝導の消失とともにハード化も消えた（図 1.25）。この

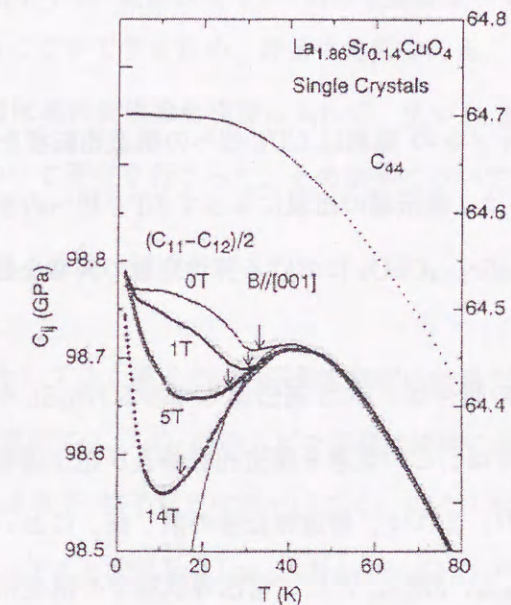


図 1.25:  $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$  における、 $(C_{11} - C_{12})/2$  モードの弾性定数の温度変化<sup>62)</sup>。  $c$  軸方向に磁場をかけて  $T_c$  を抑制することによって、ハード化する温度も低下し、超伝導の消失と共にハード化も消える。

結果は、弾性異常と超伝導との間に強い相関があることを示唆すると考えられた。

李らは、これらの実験事実に注目し、超伝導と構造相転移の相関について、直接的な証拠を得るために、中性子散乱を用いて  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  における  $Z$  点フォノンの測定を精密に行なった。その結果、 $Z$  点のソフト化が、 $T_c$  近傍で停止するという現象を発見した<sup>60)</sup>（図 1.26）。この結果を見ると、 $T_{s1}$  からハード化してきたフォノンが、90K 付近からソフト化しはじめ、 $T_c$  以下でそのソフト化が止まったこ



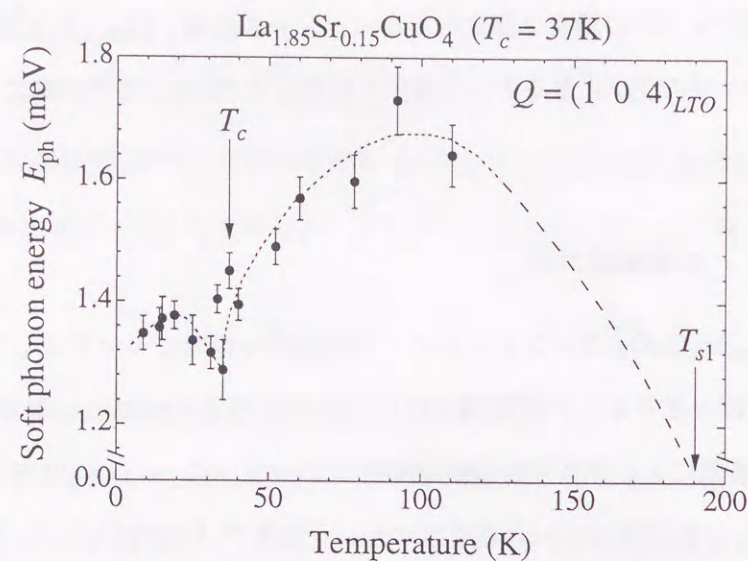


図 1.26:  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  における  $Z$  点フォノンのエネルギー  $E_{\text{ph}}$  の温度変化<sup>60)</sup>。測定されたフォノンの伝播ベクトルは、 $Q = (1 \ 0 \ 4)_{\text{LTO}}$ 。

とが分かる。前述の通り、 $Z$  点フォノンの凍結は LTT 相への構造相転移を意味する。従って  $Z$  点フォノンのソフト化が  $T_c$  で止まったのは、超伝導の出現によって LTT 相への相転移が妨げられたことによるものと考えられる。前出の  $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$  における弾性定数の異常な振る舞いに対しても、同様な解釈を与えることができる。

このような構造相転移と超伝導の競合は、BCS 超伝導体である  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  や  $\text{V}_3\text{Si}$  などの A15 型化合物においても確認されている。片岡らは、この現象を構造相転移及び超伝導転移時におけるエネルギー収支によって説明できるとした<sup>63, 64)</sup>。これは、構造相転移の前、後、において超伝導転移を起こした場合のエネルギーの利得を各々  $\delta E_{\text{before}}$ 、 $\delta E_{\text{after}}$  とし、常伝導状態での構造相転移によるエネルギーの利得を  $\delta E_{\text{spt}}$  とした時、

$$\delta E_{\text{before}} > \delta E_{\text{after}} + \delta E_{\text{spt}} \quad (1.20)$$

ならば、超伝導状態において構造相転移は起こらないとする考え方であり、A15 における現象を良く説明している。超伝導転移によるエネルギーの得は、フェルミ面上の電子状態密度  $D(E_F)$  が大きいほど大きくなる。高温超伝導体では、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  において局所密度近似を用いて電子状態密度が計算<sup>65)</sup>され、LTO 相から LTT 相への構造相転移時にフェルミ面付近のバンドが二つに分離し、 $D(E_F)$  が下がるという結果が得られており (図 1.27)、 $\delta E_{\text{after}}$  よりも  $\delta E_{\text{before}}$  の方が大きくなることを示唆している。従って高温超伝導体にも上述の片岡モデルが適用できる可能性がある。

これまで記述してきた通り、高温超伝導と LTT 相の競合については数多くの研究がされてきた。その

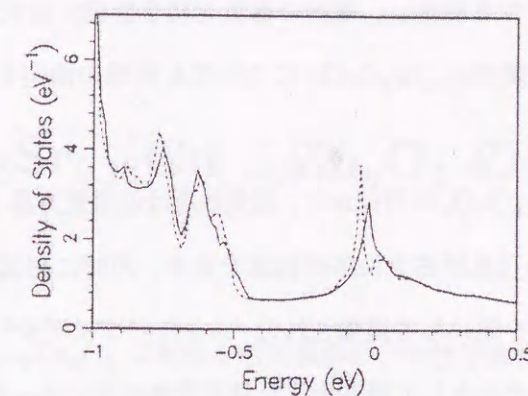


図 1.27: 局所密度近似法を用いて計算<sup>65)</sup>された、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  の LTO (点線) 及び LTT 相 (実線) における電子状態密度。

中でも、中性子散乱を用いた  $Z$  点のソフトフォノンの測定は、LTO 相から LTT 相への構造相転移を直接的に反映した結果を得ることができるため、非常に重要である。本研究では、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  におけるホール濃度 1/8 付近の超伝導抑制現象を視野に入れて、広い Sr 濃度領域において  $Z$  点フォノンのソフト化と超伝導の相関について研究を行なった。その結果については第 3 章で詳細に記述する。

## 1.5 本研究の目的

前述の通り、これまで行われてきた多くの中性子散乱研究の結果<sup>30)–37)</sup>、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  は、少なくとも超伝導を示すホール濃度領域では  $\text{CuO}_2$  面内スピン相関は純粋に動的な成分、即ちスピン揺動のみが存在し、超伝導発現においては電子-格子相互作用ではなく、スピンの揺らぎが重要である事が示唆された (第 1.3.1 節参照)。その後 La サイト置換系の  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ <sup>41)–43)</sup> 及び  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ <sup>45)</sup> において静的な面内スピン相関 (磁気秩序) が発見されたが、同時にこれらの物質は置換物質 ( $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ ) が原因となる超伝導の強い抑制を受けているため、磁気秩序は超伝導と競合し、その結果として抑制が起こると考えられた。 (第 1.3.2 節参照)。さらに最近鈴木らによって、上記の様な不純物を含まない  $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  において磁気秩序が発見された<sup>48)</sup>。この試料は Sr 濃度が 1/8 付近ということもあり超伝導が若干抑制されているが、転移温度  $T_c$  は midpoint にして約 26.5K という高い温度を示す。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  における磁気秩序の発見は、Nd、あるいは Zn の様な不純物効果を見捨てるため、La-214 系共通の 1/8 問題や、超伝導状態との共存、競合についての理解が飛躍的に進む可能性がある。しかしながら彼らの実験は二軸分光器 (第 1.2.3 節参照) を用いた中性子回折実験であったため、純粋な意味での弾性散乱のシグナルは測定できなかった。そこで本研究では、高分解能の三軸分光器を用いて



限りなく純粋な弾性散乱のシグナルを測定し、面内の磁気相関を詳細に研究することを試みた。さらに超伝導が完全に抑制された Zn 置換  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  についても同様の測定を試み、磁気秩序と Zn 置換効果の相関についても議論する。

Tranquada らは  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の研究から、磁気秩序は低温正方晶 (LTT) にのみ存在し、LTT 構造によるスピン揺動のピン止め現象が磁気秩序の起源であり、同時に超伝導抑制の起源であると主張した (第 1.3.2 節参照)。この考えを元にして提唱された“ストライプモデル”は 1/8 問題に留まらず高温超伝導のスピン揺動を説明するモデルとして現在大きな注目を集めている。その一方で、Nd-free である  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  においては巨視的 (macroscopic) な LTT 相は現在まで観測されておらず、存在しないと考えられている。このことは  $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  において発見された面内磁気秩序の起源が、Nd 置換系とは異なる可能性を示差している。しかし鈴木らは磁気秩序の測定と同時に音速の測定を行なった結果、磁気秩序の出現と、構造相転移への前駆現象との間に強い相関があることを確かめた<sup>48)</sup>。彼らは、この前駆現象が LTT 的な構造の揺らぎに対応していると推論し、その構造揺らぎがスピン揺動のピン止めを生み、磁気秩序を出現させていると考えた。しかしこの主張を確立するためには、音速のような間接的な測定ではなく、もっと直接的に構造の揺らぎを観測する必要がある。そこで本研究では、 $\text{CuO}_6$  八面体の回転運動に対応し、構造相転移と強い相関があるソフトフォノンに注目し、フォノンの測定にもっとも適している中性子散乱を用いて構造の揺らぎを研究した。第 1.4.1 節でも記述した通り、X 点及び Z 点のゾーン境界フォノンは八面体の回転に対応し、構造相転移温度付近でソフト化する。これらのフォノンの振る舞いを、Sr 濃度 1/8 を中心とした幾つかの組成で精密に測定し、構造の揺らぎと磁気秩序の関係、及び超伝導との関係を明らかにすることを試みた。

本論文では、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$  の磁気秩序の研究については第 2 章で、フォノンの研究については第 3 章で記述する。第 4 章では  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の磁性と構造の二つの研究結果について総括的に議論し、今後の展望を記述する。

## 第 2 章 $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ の磁気秩序

本章では、 $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$  における磁気秩序の、中性子弾性散乱の実験結果<sup>66, 67)</sup>について記述する。第 2.1 節では、単結晶育成も含めた試料の作成及び調整、そして試料のキャラクタリゼーションについて記述する。続いて第 2.2、2.3 節で冷中性子源を用いた実験と結果、解析、及び熱中性子源による実験と結果、解析について順に記述する。第 2.4 節で、最近得られた他の Sr 組成<sup>68)–70)</sup> 及び  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ <sup>71)</sup> における磁気弾性ピークの結果と比較して今回の結果について議論した後にこの章のまとめを行う。

本章では主に、逆格子の単位 (reciprocal lattice unit) として HTT 相における  $\text{CuO}_2$  正方格子を基準にする。この単位格子における  $a$  軸は  $\text{CuO}_2$  面内の Cu–O 結合に沿った最近接の Cu–Cu に対応し、 $c$  軸は  $\text{CuO}_2$  に垂直な方向に対応している。

### 2.1 試料準備、及び調整

まずはじめに  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の単結晶育成について簡単に記述する。我々が主に測定手段として用いている中性子は、第 1.2 節でも述べたが、原子炉から発生する定常中性子源を用いているため、線源の強度は原子炉の出力で決まり、世界的な研究用原子炉である JRR3M であっても、現状ではそれほど強くない。しかしながら中性子は物質透過度が非常に高いことから、単結晶の体積を増やすことにより、観測する散乱強度を大きくすることができる。中性子散乱研究において非常に微弱なシグナルの検出を試みる際に、大型の単結晶が常に必要とされているのはこの様な理由があるからである。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  に限らず多くの酸化物の大型単結晶育成は、現在では Flux 法や TSFZ (Travelling Solvent Floating Zone) 法<sup>72)</sup> が広く用いられている。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  は非調和熔融 (Incongruent Melting) により得られる物質であり、1330°C 以上で溶解し、再び固化すると元と異なる組成が析出する。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  を析出させるには溶剤の組成を最適化しなければならず、この最適化が試料の結晶化を大きく左右する。最適化された溶剤を用いて結晶を育成する方法を Flux 法と呼んでいる。高温超伝導研究の初期の段階では、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  単結晶の多くは Flux 法で作製されていた。しかし Flux 法において用いられている坩堝が原料を汚染してしまうため、育成された単結晶が超伝導を示さな



かったり、低い  $T_c$  しか示さないということが多くあった。その後、坩堝を用いない TSFZ 法による単結晶育成が行われ、超伝導を示す高品質な単結晶が育成されるようになった<sup>73)-77)</sup>。最近では TSFZ 法に用いる炉がさらに改良され、体積にして 1cc を超える、より大型で且つ Sr 濃度分布の小さい良質な単結晶の育成に成功している<sup>59, 78)</sup>。

本研究で用いた  $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$  試料は我々の研究グループで作成された単結晶である。今回用意した試料は Zn 置換濃度が 0% ( $y = 0.00$ ) と 3% ( $y = 0.03$ ) の二種類である。各々の単結晶の大きさは  $y = 0.00$  が  $\phi 6.5 \times 32\text{mm}^3 \sim 1\text{cc}$  で、 $y = 0.03$  が  $\phi 7 \times 30\text{mm}^3 \sim 1.2\text{cc}$  である。何も手を加えていない育成直後の単結晶 (As-grown 結晶) は、Sr 濃度によって微妙に異なるが、 $x \approx 0.12$  付近の組成では通常酸素が欠損した状態 ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{4-\delta}$ ) になっている。従って  $\text{CuO}_2$  面にドーピングされているホール濃度は実際には  $x - 2\delta$  程度になっているため、Sr 濃度領域では  $T_c$  は若干低下する。従って  $T_c$  をこの組成における最適値にするためには、酸素量を化学当量  $\delta = 0$  にしなければならない。そこで二種類の As-grown 結晶に対して、酸素雰囲気中で  $900^\circ\text{C}$  50 時間、その後  $10^\circ\text{C}/\text{hour}$  で  $500^\circ\text{C}$  まで冷却し、 $500^\circ\text{C}$  で 50 時間、その後炉冷という条件下でアニールを行なった。

アニール後の試料について、SQUID (Superconducting Quantum-Interference Device) による磁化率の測定を行なった。測定は零磁場中での冷却後、5K で  $H_{ex} = 2\text{Oe}$  の外磁場をかけて昇温過程で行なった。図 2.1 に示す通り、 $y = 0.00$  については 100% 以上の遮閉効果を示している。100% を超えるのは反磁場効果によるものと考えられる。超伝導転移温度は onset にして  $T_c = 31\text{K}$ 、midpoint にして  $26.5\text{K}$  となった。ここで本論文における onset、midpoint は、前者は最低温における遮閉効果の大きさを 100% としたときのうち 5% が出現する温度、後者は 5% が出現する温度と 95% のそれとの平均値と定義されている。onset、midpoint  $T_c$  の値を文献値<sup>24)</sup>と比較してみると図 2.2 のようになり、かなり良く一致していることが分かる。転移温度幅  $\Delta T_c$  は約 5K 近くあり、若干大きい値を示しているが、図 2.2 に示されているように  $x = 1/8$  付近では  $x_{eff}$  に対して  $T_c$  が非常に敏感であることと、onset と midpoint に大きな差があることが  $\Delta T_c$  に影響を及ぼしていると考えられる。一方、 $y = 0.03$  については最低温  $T = 5\text{K}$  においても超伝導は出現しなかった。元素置換効果による超伝導抑制が  $x = 1/8$  付近の組成において最も強くなることを考えると、3% の Zn 置換は超伝導を完全に抑制するのに十分な割合であると考えられる。この試料に  $H_{ex} = 1000\text{Oe}$  の外磁場をかけて同様の実験を行なったところ、磁化率は Curie-Weiss 的な振る舞いを示した (図 2.1 の inset)。

$y = 0.00$  試料について、室温における  $c$  軸の格子定数の精密測定を行なった。測定は、実験に用いられた単結晶試料の一部を粉末に加工して粉末 X 線回折装置を用いて行われた。粉末回折パターンから最

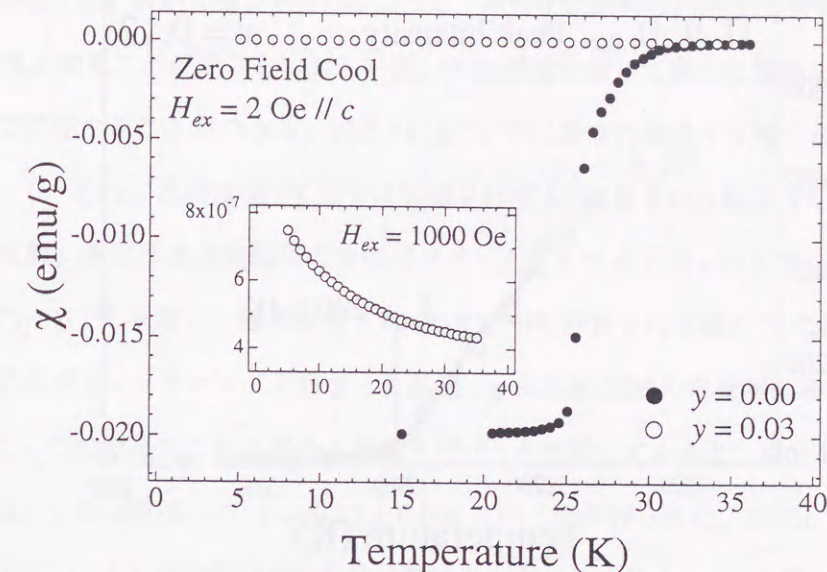


図 2.1:  $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$  単結晶の超伝導による遮閉効果。外磁場  $H_{ex} = 2\text{Oe}$  はほぼ結晶の  $c$  軸に平行にかけられている。inset は  $y = 0.03$  の  $H_{ex} = 1000\text{Oe}$  における磁化率で、Curie-Weiss 的な振る舞いを示している。

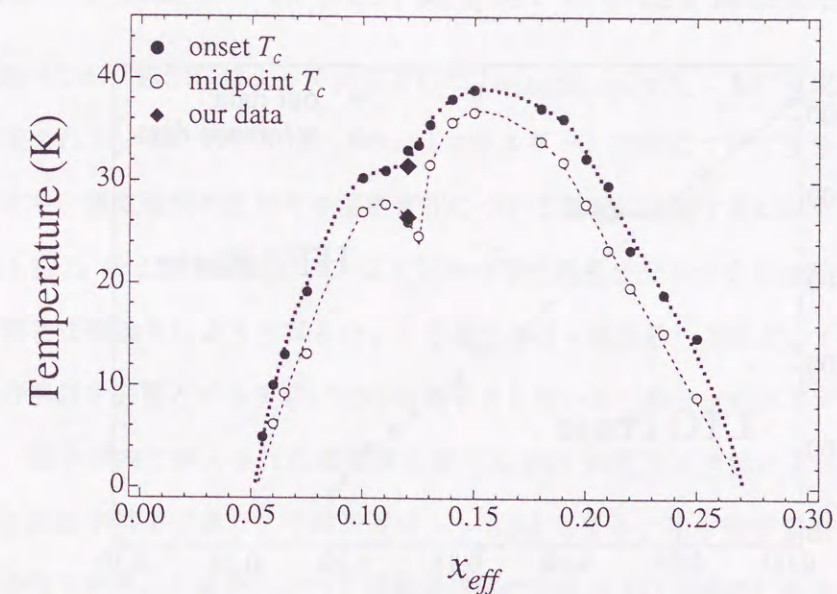


図 2.2:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  における  $T_c$  の  $x_{eff} (\equiv x - 2\delta)$  依存性。図中の黒丸及び白丸のデータは各々、高木ら<sup>24)</sup>によって測定された  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  粉末結晶の onset 及び midpoint の  $T_c$  の値。黒菱形のデータは今回実験に用いた  $y = 0.00$  単結晶の  $T_c$  の値。



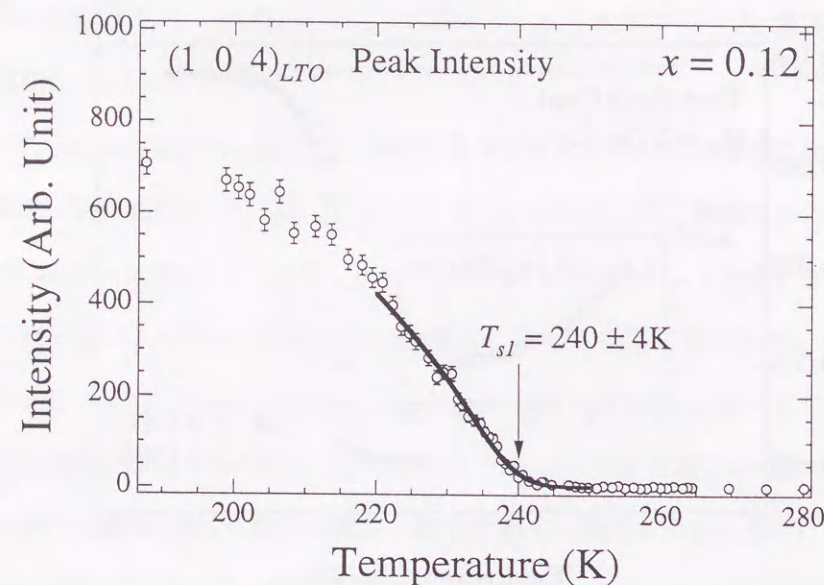


図 2.3:  $y = 0.00$  試料における、中性子散乱による超格子反射  $(1\ 0\ 4)_{LTO}$  のピーク強度の温度変化。本研究では、反射強度が消失する温度を  $T_{s1}$  と定義している。太線は Sr 濃度を畳み込んだ  $\{(T_{s1} - T)/T_{s1}\}^{2\beta}$  を用いたフィッティング結果。Sr 濃度は、 $x = 0.12$  を中心にした Gauss 分布を仮定している。その結果、図中の矢印で示すように、 $y = 0.00$  試料の  $T_{s1}$  は  $240 \pm 4\text{K}$  と決定された。

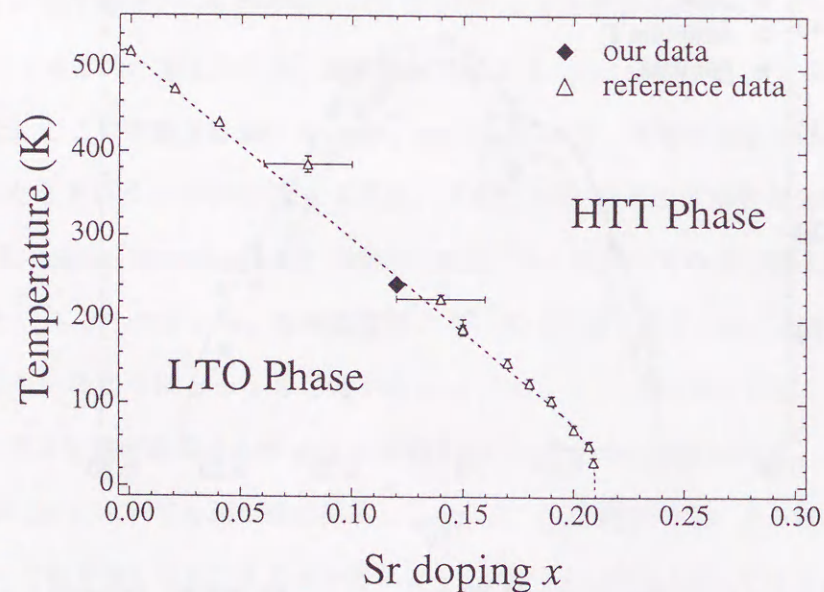


図 2.4:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  における  $T_{s1}$  の Sr 濃度依存性。白三角のデータは文献値<sup>6, 38, 80</sup>を示す。黒菱形のデータは今回実験に用いた  $y = 0.00$  単結晶の  $T_{s1}$  の値。図中の点線 (guide to eye) より高温側が HTT 相、低温側が LTO 相。

小二乗法により  $c$  軸長を求めた結果、 $13.229\text{\AA}$  という値が得られた。この結果は、文献値<sup>79)</sup> に示されている粉末試料の格子定数と良く一致する。さらに中性子回折によって HTT 相から LTO 相への構造相転移温度  $T_{s1}$  も決定した。前述 (第 2.1 節) のように、中性子は試料の内部まで到達するため、試料全体の Sr 濃度の均一性を知ることができる。加えて  $T_{s1}$  は Sr 濃度に対して非常に敏感なため、Sr 濃度についてかなりの精度で決定することができる。図 2.3 に LTO 相に特有の超格子反射のピーク強度の温度変化を示す。この  $(1\ 0\ 4)_{LTO}$  反射は HTT 相では観測されず LTO 相でのみ観測され、この反射 (あるいはこれに等価な反射) 強度は構造相転移の秩序パラメータとしてよく用いられている。秩序パラメータとして  $\{(T_{s1} - T)/T_{s1}\}^{2\beta}$  を使い、臨界指数  $\beta$  は 3DXY から計算される値 0.35 に固定して、試料の Sr 濃度分布を畳み込んだフィッティングを行なった結果、 $y = 0.00$  試料の構造相転移温度は  $T_{s1} = 240 \pm 4\text{K}$  と見積もられた。この結果をこれまでの文献値<sup>6, 38, 80)</sup> と比較してみると、図 2.4 に示されている通りかなり良く一致し、Sr 濃度にして  $x = 0.12 \pm 0.004$  という値が得られた。3%Zn 置換した  $y = 0.03$  試料については SQUID による磁化率の測定以外は特にキャラクタリゼーションを行っていないが、 $y = 0.00$  単結晶とはほぼ同様の育成過程を経ていることから、 $y = 0.00$  試料と同等程度の品質であると考えられる。

## 2.2 磁気ピーク測定 1 – 冷中性子源を用いた中性子弾性散乱

第 1.5 節で述べたが、鈴木らによって発見された  $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  における磁気ピークは、二軸分光器を用いて測定されているため、 $S(Q, \omega)$  の  $\omega$  (エネルギー) 空間について積分した結果として観測されていた。加えて、磁気相関の広がりや温度変化について精密に議論するにはデータの統計が十分ではなかった (図 1.19)。そこで本研究では、より純粋な弾性散乱成分を十分な統計で観測して静的磁気相関についての精密な議論をしようと試みた。この様な、 $Q$  (運動量) 空間と  $\omega$  (エネルギー) 空間の両方において高分解能を必要とする実験には冷中性子源を用いた三軸分光器が不可欠である。

冷中性子は、原子炉内に挿入された液体重水素 ( $20.4\text{K}$ ) の低温減速体によって、波長  $1\text{\AA}$  程度の熱中性子が冷却された中性子であり、その波長は  $\lambda > 3.5\text{\AA}$  となる。冷中性子を用いた三軸分光器の一番の特徴は、熱中性子を用いた場合に比べて運動量空間の分解能 ( $Q$  分解能) もさることながら、エネルギー分解能 ( $\omega$  分解能) が大幅に向上することである。冷、熱中性子散乱実験の典型的な実験条件の元でエネルギー分解能 ( $\Delta\omega$ ) を比較してみると、半値全幅 (FWHM) で前者が  $\Delta\omega = 0.3\text{meV}$  で後者が  $\Delta\omega = 1.3\text{meV}$  となり、冷中性子の分解能の方が約 4 倍程度良いことが分かる。

実験は、茨城県東海村の原子力研究所の改三号炉のガイドホールに設置された三軸分光器 HER、及びアメリカ合州国メリーランド州ワシントンにある NIST Center for Neutron Research のガイドホールに



設置された三軸分光器 SPINS の二つの装置を用いて行われた。装置の概要は図 1.9 に示す通りであり、HER、SPINS における各々の詳細な実験条件は、表 2.1 に示すようになっている。ここで、 $E_i$  は入射中

実験装置	$E_i$	コリメーション
HER	5meV	Guide-B-Be-S-80'-80'
SPINS	5meV	Guide-80'-S-Be-80'-B

表 2.1: HER、SPINS における実験条件。 $E_i$  は入射中性子のエネルギー。Guide とは冷中性子が通過するガイド管であり、第一コリメータのコリメーションは各実験装置のガイド管の仕様に依存する。B はコリメーションとしてなにも入っていない状態 (Blank) を意味する。Be とは、Be (ベリリウム) Filter のことを差す。

中性子のエネルギーを差す。非弾性散乱実験の場合は入射中性子  $E_i$  を一定にする ( $E_i$ -const) か、散乱中性子を一定にする ( $E_f$ -const) かで実験条件が大きく異なるが、本章の実験は弾性散乱実験のため、区別せず中性子のエネルギーを  $E_i$  に統一して表記している。Guide とは、冷中性子が通過してくるガイド管で、第一コリメータに対応し、そのコリメーションは使用する中性子の波長、そして各々の実験装置のガイド管の特性に依存する。HER 及び SPINS 分光器が設置されているガイド管の、 $E_i = 5\text{meV}$  におけるコリメーションは、約 30' 程度である。また Be Filter は、約  $E_i = 6.4\text{meV}$  以上のエネルギーを持つ中性子を通さない作用をし、Cut-off-filter と呼ばれている。このフィルタを挿入することで、ビームが単色化される際に混入する高調波中性子を防ぐことができる。中性子ビームの単色化 (モノクロメータ) 及び、シグナルの弾性成分の抽出 (アナライザ) には、中性子反射率の高い Pyrolytic Graphite (PG) の (0 0 2) 反射を使用した。

本研究ではブリルアンゾーンのゾーン境界 ( $\pi, \pi, 0$ ) の周りで実験を行うため、試料を  $[h \ k \ 0]$  ( $a^*-b^*$ ) 面を散乱面に、即ち  $[0 \ 0 \ l]$  ( $c^*$ ) 軸が鉛直方向に立つようにマウントした。試料はアルミセルの中に熱交換ガスの  $^4\text{He}$  と共に封入された。サンプルを冷却する冷凍器には液体ヘリウム冷凍器 (ILL cryostat) を使用し、試料の温度を 1.4K から 50K の間で任意にコントロールした。

### 2.2.1 実験結果、解析

図 2.5 に  $T = 5\text{K}$  における  $y = 0.00$  の格子不整合反強磁性磁気ピークのスペクトルを示す。このスペクトルは SPINS 分光器を用いて観測された。鈴木らによって観測されたスペクトル (図 1.19) に比べて十分に  $S/N$  比が良く、格子不整合の位置に二つの明瞭なピークがあることが確認できた。更に図中 inset に示した四つのインコメンシュレートピークの全てについて、 $(1/2 \ 1/2 \pm \epsilon \ 0)$  及び  $(1/2 \pm \epsilon \ 1/2 \ 0)$  の位置に同程度の統計でピークを観測することができた。インコメンシュラビリティー (格子不整合性)

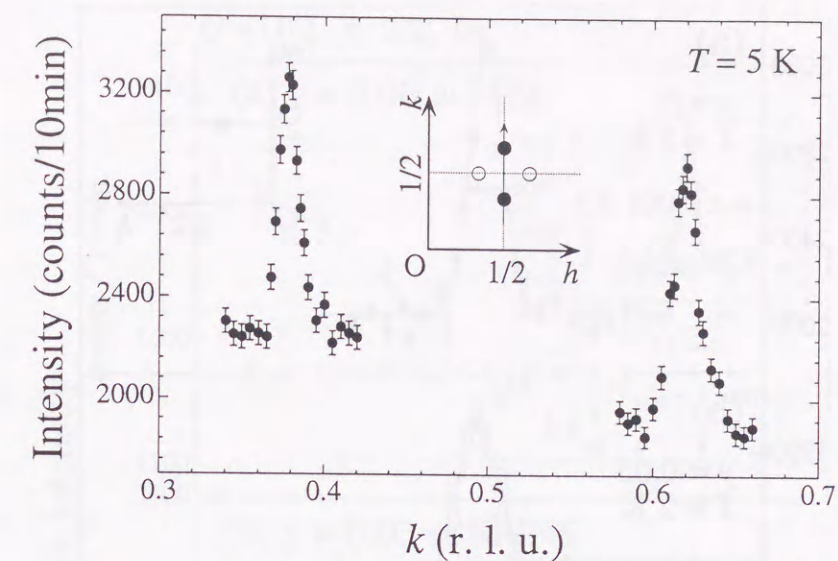


図 2.5:  $y = 0.00$  の  $(1/2 \ k \ 0)$  スキャン。インコメンシュレート (格子不整合) の位置  $(1/2 \ 1/2 \pm \epsilon \ 0)$  に明瞭なピークが観測された。図中央の inset は、逆格子空間でのスキャンの軌跡を示す。

は  $\epsilon = 0.118 \text{ r.l.u.}$  であり、同じ Sr 濃度において観測されたスピン揺動のピーク <sup>37)</sup> のインコメンシュラビリティーとはほぼ一致している。続いて 3%Zn 置換の試料についても同様の実験を行なったところ、ほぼ同じ位置に磁気弾性散乱ピークを観測した。そこで、 $y = 0.00$  と  $y = 0.03$  について同一の実験条件下で同一の磁気ピークの測定を行い、二つの試料における磁気ピークの比較を行なった。図 2.6 にそれらのスペクトルを示す。二つの組成とも、インコメンシュレートな位置に明瞭なピークが観測された。実験データから真のピークの線幅  $\kappa$  を求めるために、スペクトル関数をコンスタントバックグラウンドとガウス関数で仮定して、装置分解能を畳み込んだ解析を行なった。図 2.6 中の黒い太線で示されている装置分解能の大きさからも分かる通り、中性子散乱における分解能は X 線散乱などのそれに比べて非常に大きい (悪い) 分解能を持つ (第 1.2.4 節参照) ため、線幅についての精密な議論をするためには上述のような解析が必須である。解析の結果、 $y = 0.00$  及び  $y = 0.03$  の  $\kappa$  即ち相関長の逆数 (Inverse correlation length) は各々、 $0.005\text{\AA}^{-1}$  以下、及び  $0.013(1)\text{\AA}^{-1}$  となった。 $y = 0.00$  のスペクトル (図 2.6(a)) を見ると、観測データの線幅と装置分解能が殆ど一致してしまっていることが分かる。これは線幅が分解能限界 (resolution limit) に達していることを示唆している。そのため、真のピークが  $\delta$  関数に近づき、解析が不可能なくらい  $\kappa$  が狭くなってしまった。完全に観測値と分解能が一致した場合はそのピークが Bragg ピーク ( $\delta$  関数) であることを示す。 $y = 0.00$  における  $\kappa < 0.005\text{\AA}^{-1}$  という結果は、上記の理由のために線幅の最大値しか決められない、即ち相関長  $\xi$  にすると  $200\text{\AA}$  以上であるが、 $200\text{\AA}$  と  $1000\text{\AA}$  の区別はつかない、ということを意味する。しかしながら、中性子散乱で観測可能な相関長は



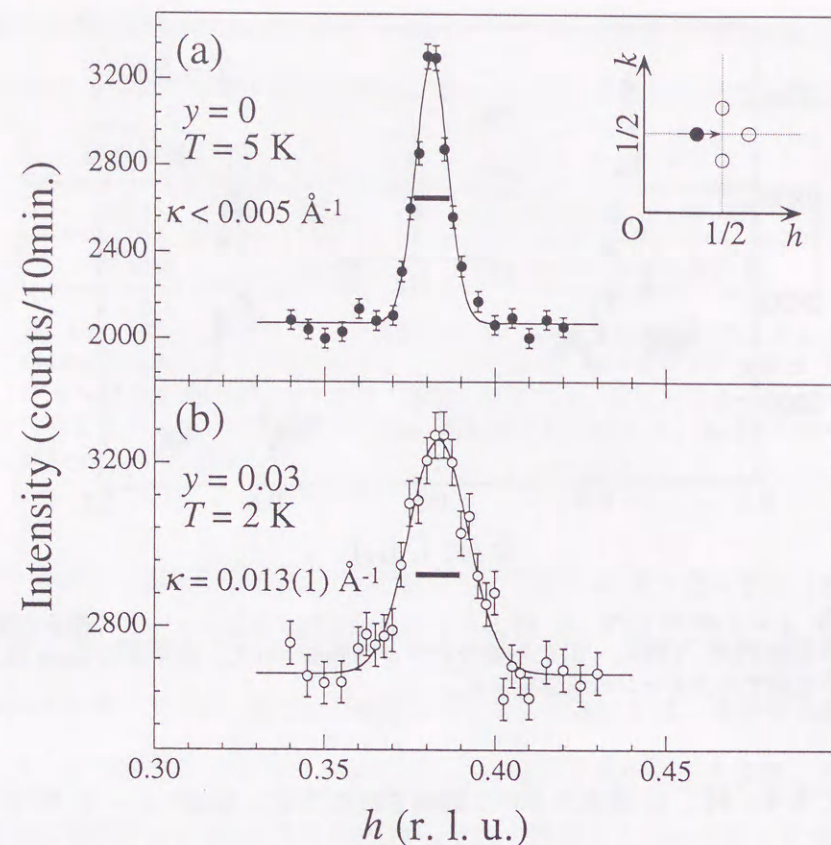


図 2.6:  $y = 0.00$ : (a) 及び  $y = 0.03$ : (b) の  $(1/2 - \epsilon, 1/2, 0)$  の  $h$ -スキャン。各図中央の黒い太線はピーク位置における装置分解能を示している。フィッティング曲線は、ガウス関数に装置分解能を畳み込んだ最小二乗法フィッティングにより得られた。 $\kappa$  は解析より得られたスペクトルの線幅 (半値半幅) であり、相関長の逆数 (Inverse correlation length) に対応している。

長くても  $200\text{\AA}$  程度であり、それ以上になると区別がつかない。このことを考慮すると、今回得られた  $y = 0.00$  の  $\kappa$  は精密な議論をする上で十分な精度が得られたと言えるであろう。一方、 $y = 0.03$  のスペクトル (図 2.6(b)) には、装置分解能の大きさに比べて明らかに有為な線幅が存在している。得られた  $\kappa$  ( $= 0.013(1)\text{\AA}^{-1}$ ) は、相関長  $\xi$  にして約  $77\text{\AA}$  に相当する。両者の  $\xi$  には明らかに有為な差があり、 $y = 0.00$  における  $\text{CuO}_2$  面内の静的な磁気相関が  $y = 0.03$  におけるそれよりもはるかに長距離に及んでいることは明白である。この現象は、 $y = 0.00$  における磁気相関が不純物 Zn によって断ち切られ、結果として短距離になったことを示唆している。

続いて、図 2.6 における  $y = 0.00$  及び  $y = 0.03$  の磁気ピーク強度について、温度変化を測定した (図 2.7)。このデータは  $y = 0.00$  については HER で、 $y = 0.03$  については SPINS で測定を行なった。図中 inset のスペクトルを見ると、 $T = 45\text{K}$  付近になると完全にピークが消失しているのが分かる。この時の強度をバックグラウンドと仮定して図中に水平な点線で引き、強度が増加し始める温度を出現温度  $T^*$  と定義した。その結果、 $y = 0.00$ 、 $0.03$  における出現温度  $T_{0.00}^*$  及び  $T_{0.03}^*$  は各々、 $32\text{K}$  及び  $17\text{K}$  と

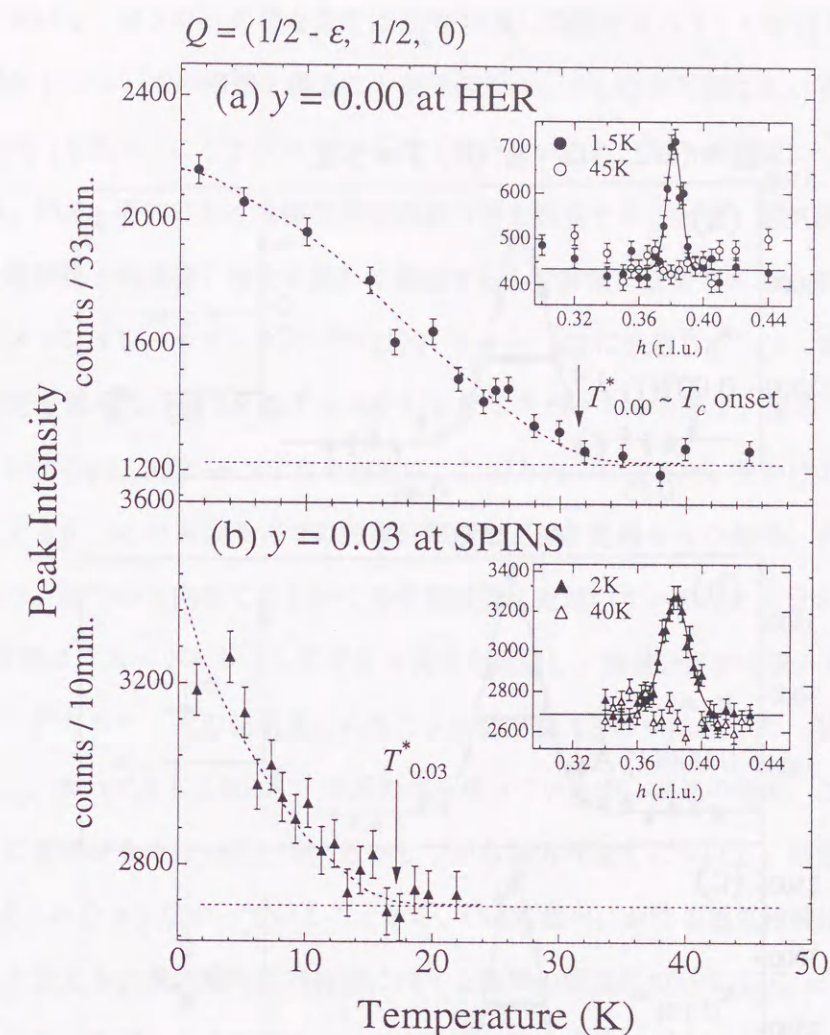


図 2.7:  $y = 0.00$ : (a) 及び  $y = 0.03$ : (b) の  $(1/2 - \epsilon, 1/2, 0)$  ピーク強度の温度変化。 $y = 0.00$  (黒丸) 及び  $y = 0.03$  (黒三角) のデータは各々、HER 及び SPINS で取られた。inset は最低温とピークが完全に消失した温度での  $Q$ -スペクトル。水平な点線はバックグラウンド。点曲線は guides to eye。

決定され、 $y = 0.00$  の磁気相関の方が、より高い温度から出現していることが分かった。これは Zn によって磁気秩序が抑制されると考えれば前述の  $\xi$  の結果と矛盾しない。温度変化の振る舞いについて注目してみると、 $y = 0.00$  の温度変化が秩序変数的な変化をしているのに対し、 $y = 0.03$  では下に凸の曲線に乗り、最低温付近で強度が発散する傾向が見られる。更に注目すべきことに、 $T_{0.00}^*$  が  $y = 0.00$  の Onset  $T_c$  (超伝導出現温度) とほぼ一致することが分かった。最近 Y. S. Lee らによって、過剰酸素によるホールドーピング型超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{CuO}_{4+\delta}$  においても反強磁性磁気弾性ピークが発見された<sup>71)</sup>。この試料は  $T_c$  が  $41\text{K}$  という非常に高い温度を示し、驚くべきことに磁気ピークの出現温度がほぼ  $T_c$  に一致する。 $y = 0.00$  における  $T_{0.00}^*$  と Onset  $T_c$  の一致が偶然ではない、即ち超伝導と面内長距離磁気相関の間に強い相関がある、ということを示唆する重要な結果である。これらについても第 2.4 節で議論する。



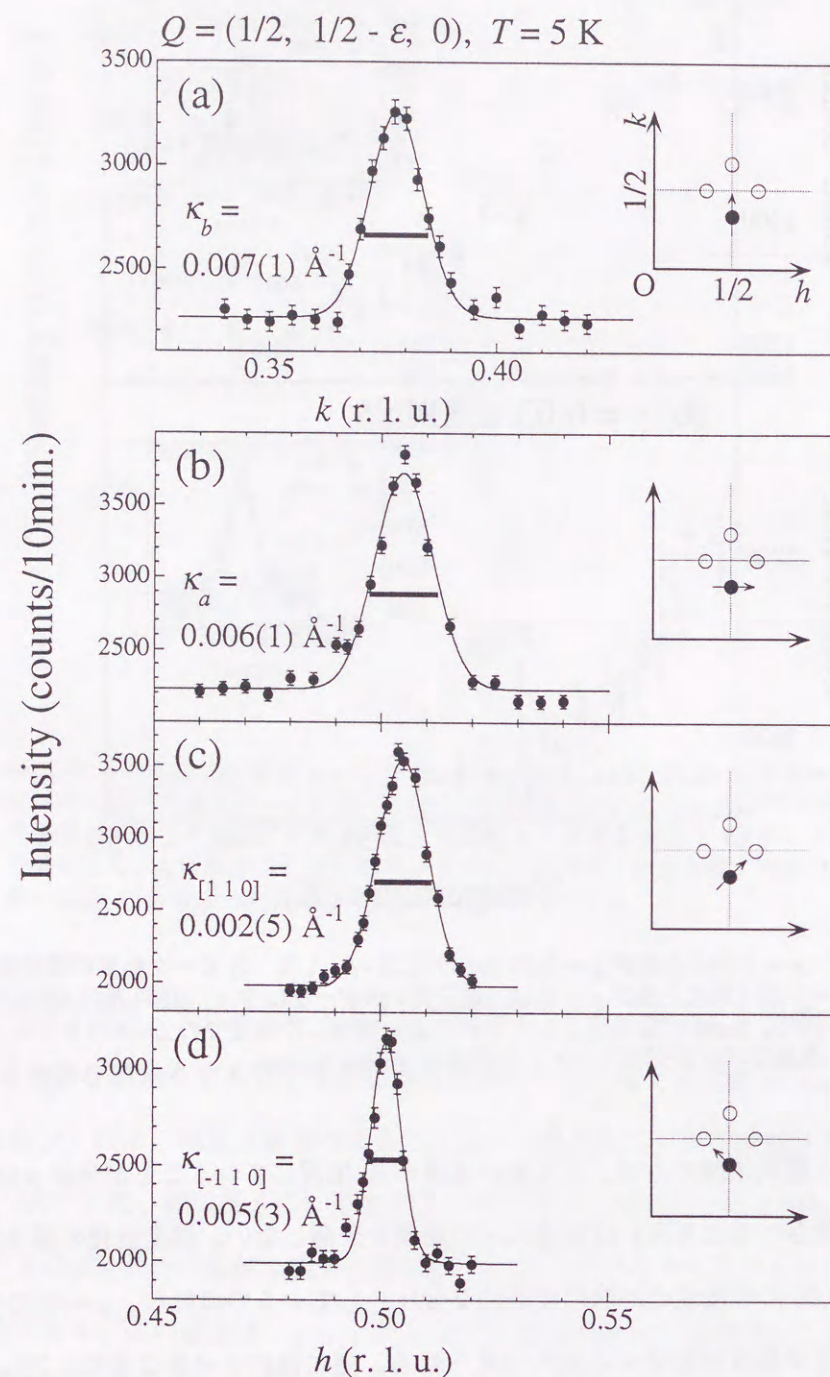


図 2.8:  $y = 0.00$  の  $T = 5 \text{ K}$  における  $(1/2, 1/2 - \epsilon, 0)$  ピークの  $(h, k, 0)$  面内のプロファイル。測定は SPINS で行われ、スキャンは各図中の inset に示された四つの方向に行なった。図 2.6 と同様、各図中央の黒い太線はピーク位置における装置分解能を示し、フィッティング曲線は、ガウス関数に装置分解能を畳み込んだ最小二乗法フィッティングにより得られた。

$y = 0.00$  において、図 2.6(a) の様な非常に  $S/N$  の良い明瞭なスペクトルが得られたことによって、線幅  $\kappa$  即ち相関長  $\xi$  についての情報を得ることができた。しかしながら図 2.6(a) の inset に示す通り、 $Q$ -空間内の一方向 ( $h$  方向) にしかスキャンを行っていないため、面内の相関についても一方向の成分しか得られない。CuO<sub>2</sub> 面内における磁気相関の異方性を観測することは、磁気秩序の起源を解明するためだけでなく超伝導との共存、競合に関して議論する上で非常に重要である。そこで  $y = 0.00$  における四つのインコメンシュレートピークの一つ  $(1/2, 1/2 - \epsilon, 0)$  に注目して、 $(h, k, 0)$  空間内のピークスペクトルの測定を試みた。図 2.8 に  $T = 5 \text{ K}$  におけるスペクトルを示す。図の inset に示されているように、スキャンは  $(1/2, 1/2 - \epsilon, 0)$  点を中心にした四方向に行なった。見かけの線幅は大きく異なっているように見えるが、この実験条件での装置分解能を正確に見積もった結果、その大きさは各図中の太線のようになり、四つの方向全てにおいて分解能限界に近付いていることが分かった。線幅の解析は図 2.6 の場合と同様に、スペクトルとしてガウス関数を仮定し、装置分解能を畳み込んだ最小二乗法フィッティングにより行われた。その結果求められた  $\kappa$  の値を図 2.8 の中に示した。四方向についての  $\kappa$  ( $\kappa_a, \kappa_b, \kappa_{[110]}, \kappa_{[-110]}$ ) はいずれも  $0.005 \text{ \AA}^{-1}$  付近の値を持っているが、前述の通り、ここまで値が小さくなると絶対値自身に意味がなくなっている。しかしながら四方向全てについて、磁気相関は少なく見積もっても  $200 \text{ \AA}$  以上にわたって広がっていることから、CuO<sub>2</sub> 面内における磁気相関は等方的であり、長距離に及んでいると言える。長距離の面内相関に対する面間の相関については  $E_i = 14.7 \text{ meV}$  の熱中性子を用いて測定を行なったが、その結果については次節で記述する。

### 2.3 磁気ピーク測定 2 - 熱中性子源を用いた中性子弾性散乱

弾性、非弾性散乱にかかわらず、測定するシグナルと分光器のコリメーション（分解能）の相性（マッチング）は中性子散乱実験を行う際に非常に重要な要素になる。例えば、あるシグナルに対してコリメーションを狭くしていくと分解能が向上するに従って強度が減少していく。逆にコリメーションを広くしていくと分解能が低下していくが、強度は増加する。しかしこの場合は強度と共にバックグラウンドも上昇するため、 $S/N$  を考えた時にはそれが必ずしも増加するとは限らない。更にこれらの効果はシグナルの線幅にも大きく依存するため、統計の良いデータを取るためには、これらの要素を全て加味してマッチングの取れている実験条件を見つけなければならない。

前節では、 $Q, \omega$ -分解能が良い冷中性子を用いた実験結果について述べた。その結果、 $y = 0.00$  の反強磁性磁気弾性散乱ピークは  $(h, k, 0)$  面内ではほぼ等方的で、Bragg ピークと同程度の非常に狭い線幅を持っていることが分かった。この様な線幅の狭いピークに対して分解能を上げていった場合、シグナ



ルの強度は減少するものの、バックグラウンドがそれ以上に減少して結果として  $S/N$  が向上する可能性がある。しかしながらこの現象は線源の強度が十分に強いことが必要であり、冷中性子実験においてこの手段を用いて  $S/N$  を向上させるのは困難である。そこで、冷中性子源に比べて約一桁以上線源の強度が強い熱中性子源を用いて、更に  $S/N$  の良い磁気弾性ピークの観測を試みた。

実験は前節と同様に、原子力研究所の改三号炉で実験を行なった。実験には原子炉のビームポート 6G に設置された本研究室所有の高分解能三軸分光器 TOPAN を用いた。測定試料は、冷中性子での測定で用いた  $y = 0.00$  単結晶をそのまま使用した。詳細な実験条件は表 2.2 に示す通りである。比較として前節の HER における実験条件も載せた。表中の PG とは、PG (Pyrolytic Graphite) Filter の意で、前出

実験装置	$E_i$	コリメーション	$\Delta\omega$
HER	5meV	Guide-B-Be-S-80'-80'	0.30meV
TOPAN	14.7meV	15'-10'-PG-S-PG-10'-B	1.03meV

表 2.2: HER、TOPAN における実験条件。PG とは高調波を排除するための PG (Pyrolytic Graphite) Filter のことを差す。 $\Delta\omega$  はこの実験条件下での  $(1/2-\epsilon \ 1/2 \ 0)$  におけるエネルギー分解能。その他の用語については、表 2.1 に記述してある。表下部に記載した TOPAN の実験条件はこの装置で実現可能な最も  $Q$  分解能が良い条件。

の Be Filter と原理は多少異なるが、働きは同じで、単色化の際に混入する入射中性子の高調波成分を排除するためのフィルタである。TOPAN での実験ではより効率的に高調波を除くため、試料の両側（入射側と反射側）にフィルタを挿入した。HER におけるコリメーションは、表 2.2 に示す程度ならば、通常経験的には広いコリメーションである (Loose Collimation) と呼んでいる。一方 TOPAN のコリメーションは、この装置で実現可能な最も  $Q$  分解能が良い条件になっており、本章では最も狭いコリメーション (Tight Collimation) と呼ぶことにする。 $\Delta\omega$  は磁気ピーク位置  $(1/2-\epsilon \ 1/2 \ 0)$  における各々のエネルギー分解能であり、これについては HER における  $\Delta\omega$  の方が三倍強良くなっている。この実験で使用した冷凍器は前節の実験と異なり、 $^4\text{He}$  ガス循環型冷凍器を用いた。この冷凍器は  $T = 8\text{K}$  までしか冷却することはできないが、前節の磁気ピークの温度変化の結果 (図 2.7(a)) から、8K においても高精度の実験に耐えうる程度に十分シグナルの強度が残っていると判断した。

測定した逆格子空間は、前節と同じゾーン ( $[h \ k \ 0]$  ゾーン) を使用した。その他に、面間の磁気相関を測定するために  $[h \ h \ l]$  ゾーンも使用して実験を行なったが、その詳細については第 2.3.2 項で記述する。

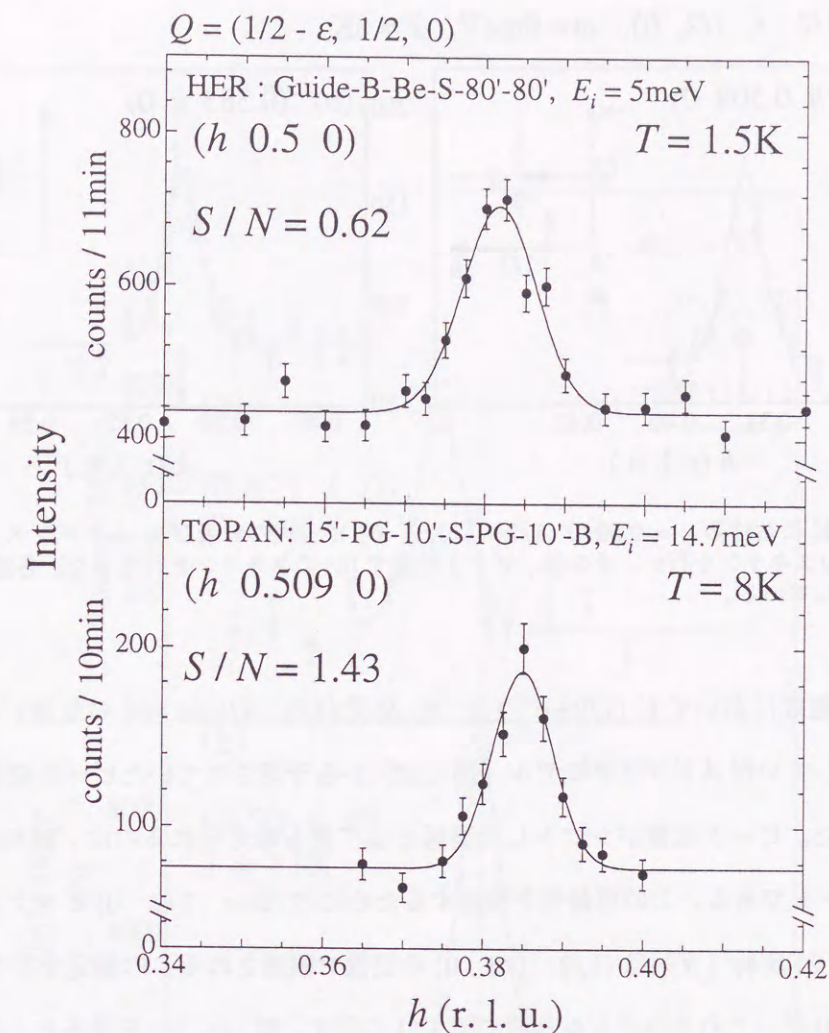


図 2.9:  $y = 0.00$  の  $(1/2-\epsilon \ 1/2 \ 0)$  ピークの  $h$ -スキンスペクトル。上図は HER で測定されたデータ。下図のデータは TOPAN で測定された。各実験装置における実験条件は図中上部に示す通り。各  $S/N$  値は (ピーク強度) / (バックグラウンド) で計算されている。

### 2.3.1 実験結果

図 2.9(b) に TOPAN において観測された  $(1/2-\epsilon \ 1/2 \ 0)$  の反強磁性磁気弾性ピークのスペクトルを示す。スキャン方向は  $h$  方向に行なっている。比較として、HER において観測された同一のピークスペクトルを図 (a) に示した。HER 実験における  $S/N$  値が 0.62 であったのに対し、TOPAN 実験における  $S/N$  値は 1.43 が得られ、Tight Collimation にすることによって、二倍以上の大幅な  $S/N$  の改善が見られた。

この  $S/N$  が最も良い条件を用いて磁気ピークのピーク位置を正確に求めるために、 $(1/2-\epsilon \ 1/2 \ 0)$  を通る二方向のスキャンを行なった。その結果を図 2.10 に示す。図 (b) を見ると、明らかに  $k = 1/2$  の位置からずれていることが分かる。 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  においてこれまで観測されていた磁気ピー



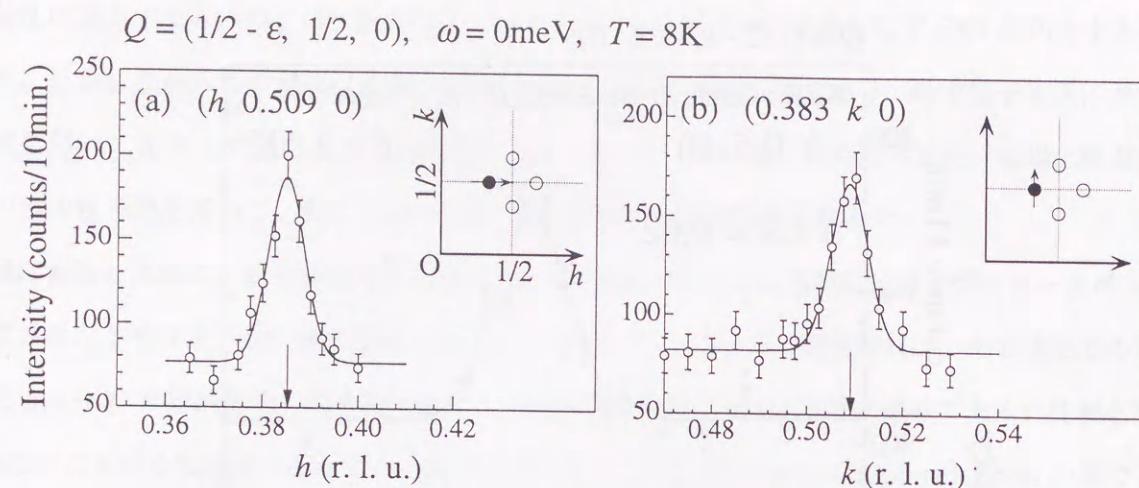


図 2.10:  $T = 8 \text{ K}$  における  $y = 0.00$  の  $(1/2 - \varepsilon, 1/2, 0)$  ピークの  $h$  及び  $k$ -スキャンスペクトル。まず最初に (a) のスキャンを行い、その後、ピーク位置で (b) のスキャンを行なった。各図の矢印がピーク位置を示している。

ク<sup>43)</sup> は、いずれの組成においても  $(1/2 \pm \varepsilon, 1/2, 0)$  及び  $(1/2, 1/2 \pm \varepsilon, 0)$  の位置に存在していた。Tranquada らが提唱していたストライプモデル (図 1.17) から予想されていたピーク位置もまさしく上記の四つの点であった。ピーク位置がシフトした要因として最も考えられるのは、試料の結晶軸 ( $a, b$  軸) のミスアライメントである。この可能性を検証するために  $(1/2 + \varepsilon, 1/2, 0)$  ピーク、及び  $\lambda/2$  の中性子を用いた  $(1, 1, 0)$  反射 (反射は  $(1/2, 1/2, 0)$  の位置で観測される) の測定を行なった。その結果を  $(1/2 - \varepsilon, 1/2, 0)$  ピークのスペクトルと共に図 2.11 に示す。図 (a)、(c) を見ると、明らかに結晶軸のミスアライメントでは説明できないピークのシフトが  $k = 1/2$  の周りで起こっていることが分かる。更に (b) を見ると、 $\lambda/2$  の中性子による  $(1, 1, 0)$  反射のピークがほぼ正確に  $(1/2, 1/2, 0)$  と一致していることから、磁気ピークのピーク位置のシフトが本質的なものであり、ミスアライメントではないと確証できる。ガウス関数を用いたフィッティングから、図中の二つの磁気ピークのピーク位置は各々  $(0.621, 0.494, 0)$ 、 $(0.385, 0.507, 0)$  となった。分かりやすくまとめると、表 2.3 のようになる。これ

$(1/2 - \varepsilon_A, 1/2 + \eta_A, 0) :$	$\varepsilon_A = 0.115,$	$\eta_A = 0.007$
$(1/2 + \varepsilon_B, 1/2 - \eta_B, 0) :$	$\varepsilon_B = 0.121,$	$\eta_B = 0.006$

表 2.3: 図 2.11(a)、(c) のピーク位置。単位は r.l.u.。

を見ると、二つのピークの  $k$ -方向のシフトの大きさ ( $\eta_A, \eta_B$ ) はほぼ一致している。一方インコメンシユラビリティ ( $\varepsilon_A, \varepsilon_B$ ) は両者で異なっている。実験的な誤差は小数点四位以下であるから、この違いは有為な差である。この差については、LTO 相における結晶の双晶構造の分布 (ドメイン構造) を考

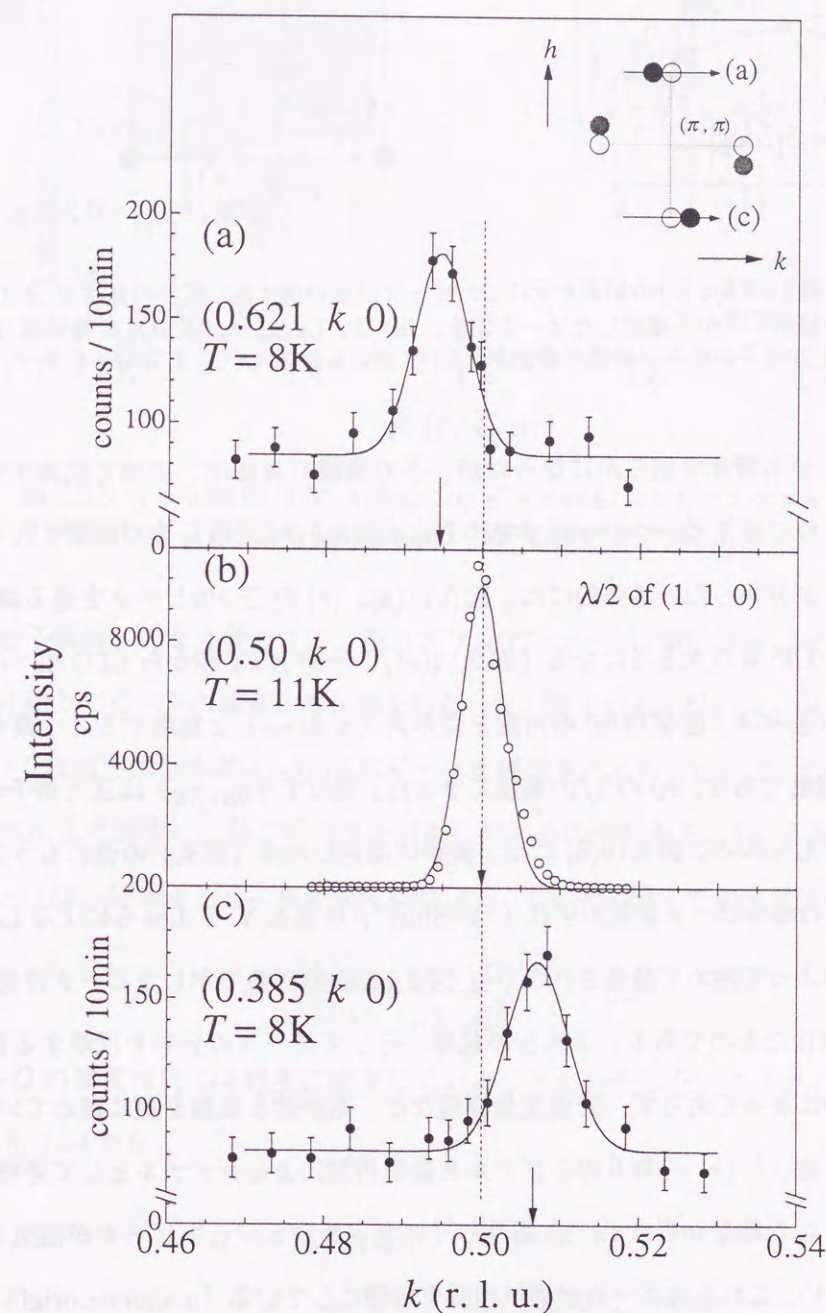


図 2.11: (a)、(c) は  $T = 8 \text{ K}$  における  $(1/2 \pm \varepsilon, 1/2, 0)$  ピークの  $k$ -スキャンスペクトル。(b) は  $\lambda/2$  即ち  $E_i = 58.8 \text{ meV}$  の中性子を用いた  $(1, 1, 0)$  の  $k$ -スキャン。このピーク位置は  $E_i = 14.7 \text{ meV}$  の時の  $(1/2, 1/2, 0)$  と一致する。各図の矢印はピーク位置を示している。(a) の inset に各スキャンの軌跡を示す。



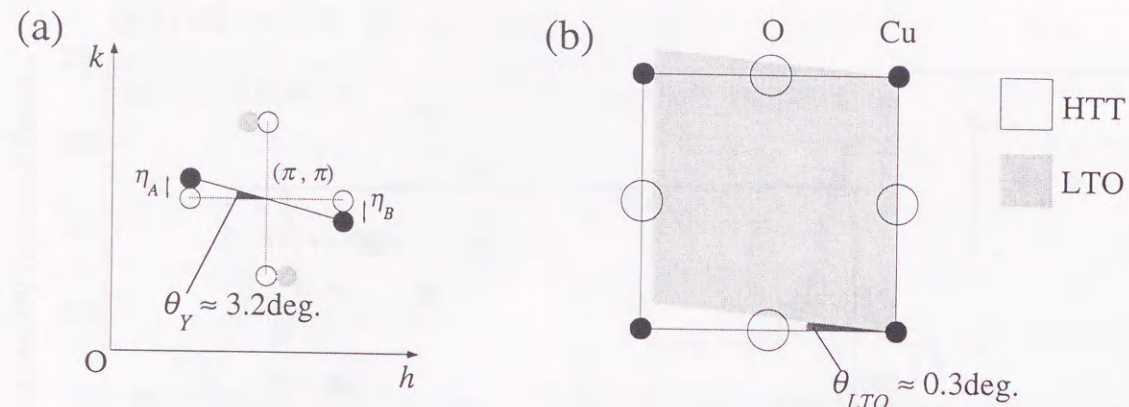


図 2.12: (a) は、図 2.11(a)、(c) の結果を元にしたピーク位置の模式図。灰色の丸は Y. S. Lee らによる  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  の結果<sup>71)</sup> から推定したピーク位置。(b) は、 $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  の最低温 ( $T = 8\text{K}$ ) における  $\text{CuO}_2$  正方格子の歪み。斜線の菱形が、LTO 相における  $\text{CuO}_2$  正方格子を表す。

えれば説明できることが本研究で明らかになったが、この議論の詳細は、次項で記述する。

以上の結果から、二つの磁気ピークがこれまでに  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  等で観測されていた位置から大きくずれていることが分かった。具体的には、図 2.11(a)、(c) の二つのピークを通る線分と  $[1\ 0\ 0]$  軸の成す角  $\theta_Y$  は、約  $3.2^\circ$  もの大きさになる (図 2.12(a))。一方 HTT 相から LTO 相への構造相転移に伴う  $\text{CuO}_2$  正方格子の歪みは、図 2.12(b) の角度を歪み角 ( $\equiv \theta_{\text{LTO}}$ ) と定義すると、最も歪みが大きくなる最低温で約  $0.3^\circ$  程度であり、 $\theta_Y$  の 1/10 程度になった。従って ( $\eta_A, \eta_B$ ) は正方格子の歪みとは直接的には関係がないと考えられる。図 2.12(a) には、実際に測定した点 (黒丸) の他にもう二つの点も灰色の丸で示してある。この様なピーク位置のずれ (“Y-Shift”) は最初 Y. S. Lee らによる  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  の静的磁気ピークの測定によって始めて発見された<sup>71)</sup>。図 2.12(a) の灰色で示したピーク位置は  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  のピーク位置から類推したものである。これらの起源、そしてピークの分布を反映する面内の磁気構造についてはまだ明らかになっておらず、Sr 濃度依存性など、系統的な実験を更に進めていく必要がある。

さて、本項まで、測定した  $(\pi, \pi)$  周りのシグナルを磁気相関によるシグナルとして考察を進めてきた。しかしこれまでに得られた結果からは  $(\pi, \pi)$  周りのインコメンシュレートピークが磁気ピークであると断定することはできない。これらのピークが磁気相関を起源にしている (magnetic origin) 事を証明するためには、核散乱において散乱の前後で中性子の核スピンの反転 (Flip) しないのに対し、磁気散乱においては反転を起こすという性質を利用した、偏極中性子解析を行わなければならない。しかしながら、中性子を偏極させるためのモノクロメータ (通常はホイスラー単結晶が用いられている) の反射率が低く、更に偏極された中性子の半分は実験に用いられないため、極端に線源の強度が減少してしまう。この様な状況で、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の磁気ピークの様な非常に強度の弱いシグナルを観測するのは困難を究める。

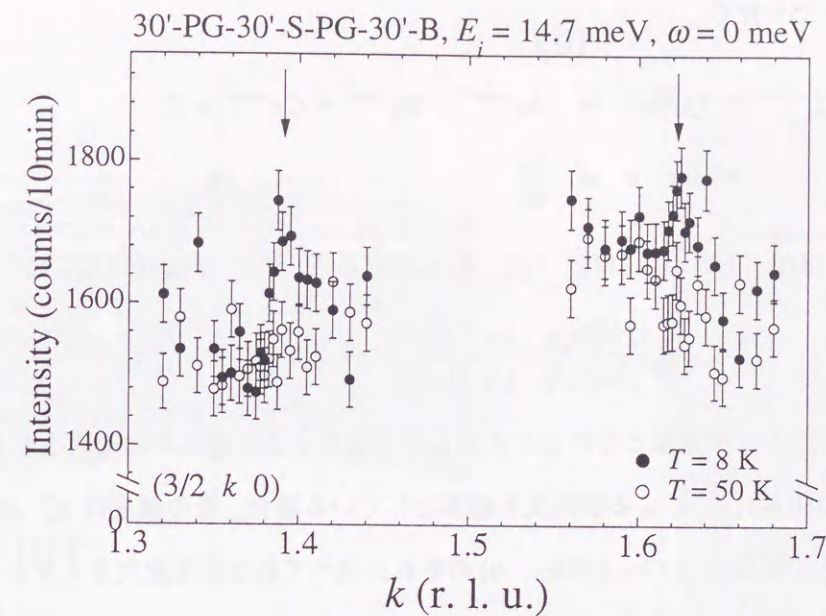


図 2.13:  $y = 0.00$  の  $(3/2\ 3/2 \pm \epsilon\ 0)$  ピークの  $k$ -スキャンスペクトル。データは TOPAN で測定された。実験条件は図中上部に示す通り。

そこで偏極中性子解析を行なう替わりに、別のブリルアンゾーン、即ち  $(3\pi, 3\pi)$  周りのピークの観測を行なって  $(\pi, \pi)$  周りのピークの強度との比較を行なった。図 2.13 に  $(3/2\ k\ 0)$  スキャンの結果を示す。 $T = 8\text{K}$  において微弱ではあるが  $\epsilon \sim 0.12$  にピークが観測されたのに対して、 $T = 50\text{K}$  においてバックグラウンドレベルまで減少し、殆どピークが消失しているのが分かる。8K における  $(3/2\ 3/2 \pm \epsilon\ 0)$  の積分強度と、 $(1/2\ 1/2 \pm \epsilon\ 0)$  の積分強度について、Lorentz 因子で強度補正を行なって比較すると、

$$\frac{I(Q_{(3/2\ 3/2\ 0)})}{I(Q_{(1/2\ 1/2\ 0)})} \sim 0.27 \quad (2.1)$$

となり、High- $Q$  の強度は約 1/4 程度に減少していることが分かった。ここで、磁気散乱強度  $I_M$  は第 1.2.2 項の式 1.8, 1.14 から、

$$I_M \propto |F_M(\mathbf{Q})|^2 \quad (2.2)$$

$$= \left| \gamma r_0 \sum_p f(\mathbf{Q}) \langle \mathbf{m}_p \rangle_{\perp} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_p} e^{-W_p(\mathbf{Q})} \right|^2 \quad (2.3)$$

と表せる。 $\mathbf{Q} = (3/2\ 3/2\ 0), (1/2\ 1/2\ 0)$  の場合、磁気モーメントの散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  に垂直な成分はほぼ等しいから、二つの  $\mathbf{Q}$  における散乱強度の違いは、磁気形状因子  $f(\mathbf{Q})$  のみと考えて良い。 $f(\mathbf{Q})$  は、球 Bessel 関数を用いて

$$\langle j_l(Q) \rangle = \int_0^{+\infty} U^2(r) j_l(Qr) 4\pi r^2 dr \quad (2.4)$$



と表せ、通常は  $l=0$  で十分で、

$$\langle j_0(s) \rangle = Ae^{-as^2} + Be^{-bs^2} + Ce^{-cs^2} + D \quad (2.5)$$

$$\text{where } s \equiv \frac{Q}{4\pi} \quad (2.6)$$

となる。従って  $Q = (3/2 \ 3/2 \ 0), (1/2 \ 1/2 \ 0)$  における  $\text{Cu}^{2+}$  の  $|f(Q)|^2$  の比は、

$$\frac{|f(Q_{(3/2 \ 3/2 \ 0)})|^2}{|f(Q_{(1/2 \ 1/2 \ 0)})|^2} \sim 0.38 \quad (2.7)$$

という値が得られ、式 2.1 の実測値とそれほど大きな矛盾は無いことが分かった。もしこれらのシグナルが、何らかの格子の歪み ( $q$ ) による核散乱を起源としている場合、その強度は  $|\vec{Q} \cdot \vec{q}|^2$  に比例するため、 $(3/2 \ 3/2 \pm \varepsilon \ 0)$  の強度は  $(1/2 \ 1/2 \pm \varepsilon \ 0)$  のそれに比べて約 9 倍程度大きくなるはずである。これは、実験結果と大きく矛盾する。このことから、これまで観測された  $(\pi, \pi)$  周りのピークは magnetic origin であると結論できる。

### 2.3.2 ドメイン構造を考慮した解析

前項で、 $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  の磁気ピークはこれまで報告されていた  $(1/2 \pm \varepsilon \ 1/2 \ 0)$  からずれて、 $(1/2 - \varepsilon_A \ 1/2 + \eta_A \ 0), (1/2 + \varepsilon_B \ 1/2 - \eta_B \ 0)$  に見えることを記述した。 $(\eta_A, \eta_B)$  のシフトに関しては、その起源はまだ解明されていないが、重要なことは、 $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  とほぼ同程度のホールドープ量の  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  においても、その磁気ピーク位置は同程度のずれ角  $\theta_Y$  ( $\sim 3^\circ$ ) を持つということである。一方インコメンシュラビリティ ( $\varepsilon_A, \varepsilon_B$ ) の非対称性については、これまでそれほど細かくは議論されていなかった。本章では LTO 相における双晶構造を考慮した磁気ピークの解析を行い、 $(\varepsilon_A, \varepsilon_B)$  の非対称性の起源について言及する。

まず最初に  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の LTO 相における双晶構造について記述する。結晶構造については、第 1.1.2 項で触れたが、本項では更に詳細な構造が重要であるため、それについて記述する。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  が HTT 相から LTO 相へ構造相転移を起こす際、垂直 ( $c$  軸方向) に立っていた  $\text{CuO}_6$  八面体が  $[1 \ 1 \ 0]$  を軸にして回転し、 $[\bar{1} \ 1 \ 0]$  方向に傾く。その結果正方形を組んでいた  $\text{CuO}_2$  格子が歪み、八面体の傾いた方向 ( $[\bar{1} \ 1 \ 0]$ ) に格子が伸びて、正方形から菱形に変化する (図 2.12(b))。この相になると正方晶の対称性はなくなり、格子が伸びた方向、即ち  $[\bar{1} \ 1 \ 0]$  方向を  $b$  軸に、それと垂直な方向を  $a$  軸とした斜方晶の対称性を持つ。この時の空間群は  $Bmab$  である。ここまでは、第 1.1.2 項で述べた通りである。しかし、HTT 相は正方晶 ( $I4/mmm$ ) で、 $[1 \ 1 \ 0]$  と  $[\bar{1} \ 1 \ 0]$  軸は等価であるため、八面体の傾き方向に関しても、二つの互いに直交した方向が等価に存在する。この時に長軸 ( $b$  軸) が二方

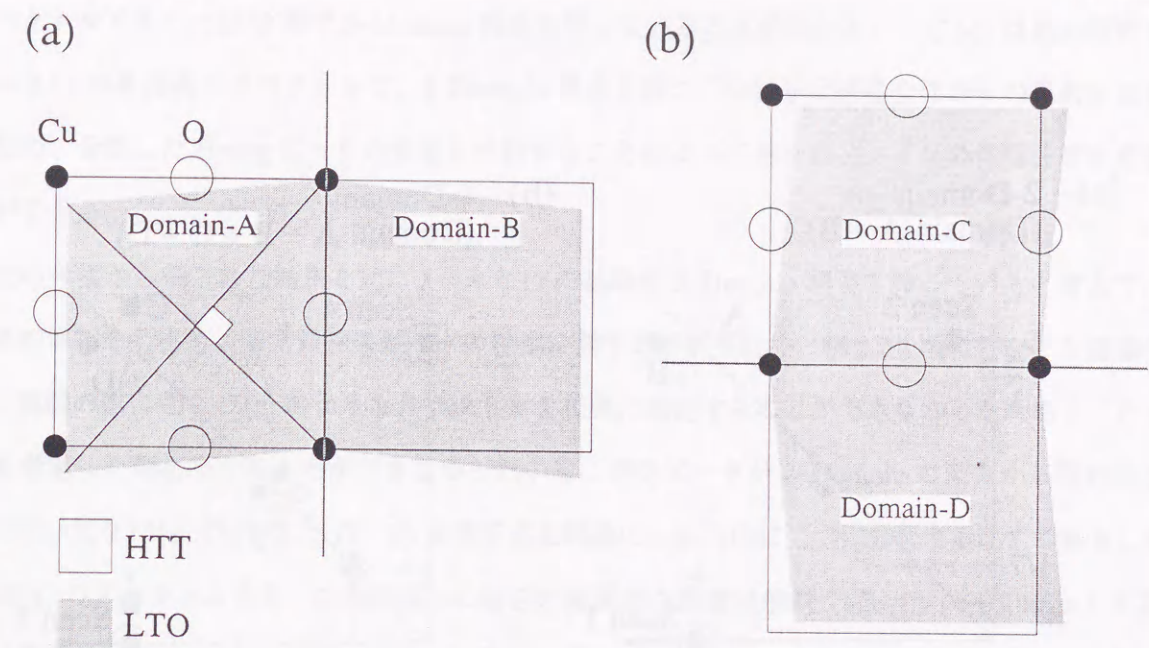


図 2.14: LTO 相における双晶のドメイン構造。点線を基準として (a); Domain-A, B そして (b); Domain-C, D を形成する場合が最も可能性が高く、ドメイン境界付近で発生するストレスも小さくなると考えられている。

向等価に存在するような構造のドメインが出現し、このような構造を双晶構造と呼んでいる。この双晶が出現した時の  $\text{CuO}_2$  面の格子、そしてそれが形成する逆格子を考えてみる。正方格子が菱形格子に歪んで双晶を作る時、最も可能性の高い状態として図 2.14 の二つの状態が考えられる。正方格子から菱形格子に変化する際、図中の基準線 (点線) は等価であり、且つ各々から発生する双晶も等価であるため、Domain-A~D の四つのドメインが等価に出現しうる。基準線としては、図中の直交する二本以外にも変型後の菱形の辺全てが基準線になりうるが、この系で四つを超えるマルチドメイン構造を持つ場合は、経験的には非常に稀である。ドメイン構造は試料依存性が非常に高く、全く同一の過程を経て育成された試料であっても同じドメインを持つ保証はない。しかしながらこれまで作成された殆どの試料のドメイン構造は Domain-A, B あるいは Domain-C, D のみが等価な 2-Domain か、図中のドメイン全てが等価に存在する 4-Domain である。その原因としては、構造相転移が二次であるために、逐次的な転移過程で、ドメイン境界付近で発生する試料全体のストレスを最小にするようにドメインが分布するためだと考えられる。

2-Domain あるいは 4-Domain の場合の逆格子空間は図 2.15(a) あるいは (b) の様になり、各々の逆格子点 (Bragg 点) が分裂する。この時ドメイン分布を正確に知るためには、図中に示すように  $(h \ 0 \ 0)$  あるいは  $(0 \ k \ 0)$  において、散乱ベクトル  $Q$  と垂直方向にスキャン (transverse-scan) すればよい。実際にスキャンした例を図 2.15(c), (d) に示す。図 (c) は本研究で用いられた  $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  単結晶



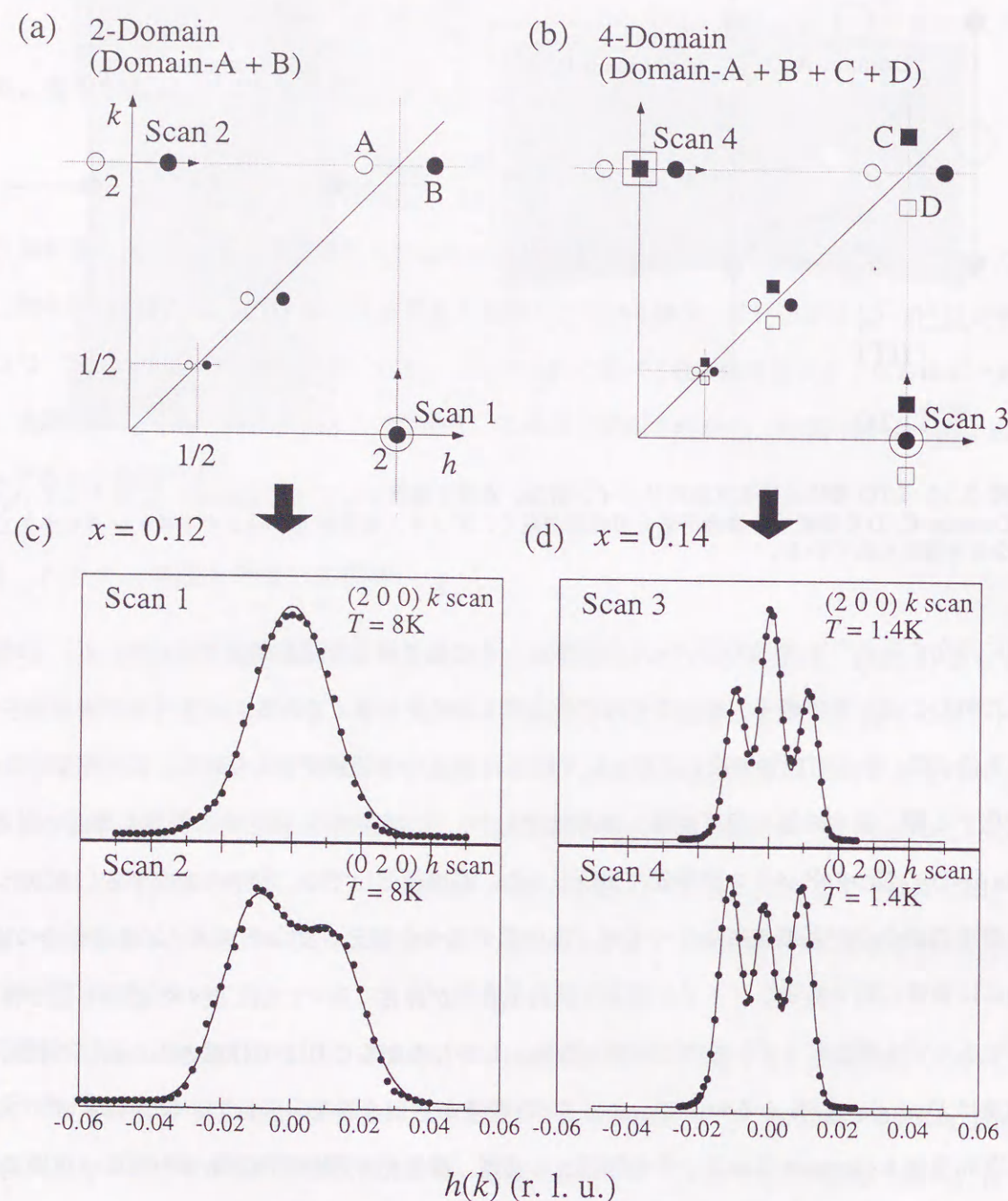


図 2.15: 2, 4-Domain 構造が形成する逆格子空間と、(2 0 0)/(0 2 0) Bragg 点の transverse-scans. 図 (a)、(b) は 2-Domain、4-Domain 各々の  $(h \ k \ 0)$  面内の逆格子点を表わしている。(c) は本研究で使用された  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の  $x = 0.12$  単結晶のスペクトル。(d) は  $x = 0.14$  単結晶のスペクトル。

のスペクトルであり、LTO 相で 2-Domain 構造を持っていることがわかる。一方 (d) は他の研究で用いた  $x = 0.14$  の単結晶のスペクトルで、4-Domain 構造を持つ。中性子は結晶全体からの反射を観測しているため、分裂した Bragg ピークの強度を比較することによって各々のドメインの体積分率を見積もることができる。

以上の考察から得られた結果を元に、 $x = 0.12$  の試料が 2-Domain 構造を持っていると考えて、磁気ピークの解析を行なう。まず最初にピークの線幅に関する解析を行う。第 2.2.1 項で行なった線幅の解析では、実験の際に図 2.15(c) のようなスペクトルを正確に測定することができなかったために、ドメイン分布を考慮した解析をすることができなかった。もし磁気ピークが 2-Domain の両方から現われているとすると、図 2.15(a) の  $(1/2 \ 1/2 \ 0)$  逆格子点と同様に、 $h$ -方向に二つに分裂するはずである。そこで、図 2.15(c) のスペクトルから、2-Domain の場合の実質的な装置分解能 (effective resolution) を図 2.16 の様に見積り、 $(1/2 - \varepsilon_A \ 1/2 + \eta_A \ 0)$ 、 $(1/2 + \varepsilon_B \ 1/2 - \eta_B \ 0)$  の二点のスペクトル線幅との比較を行

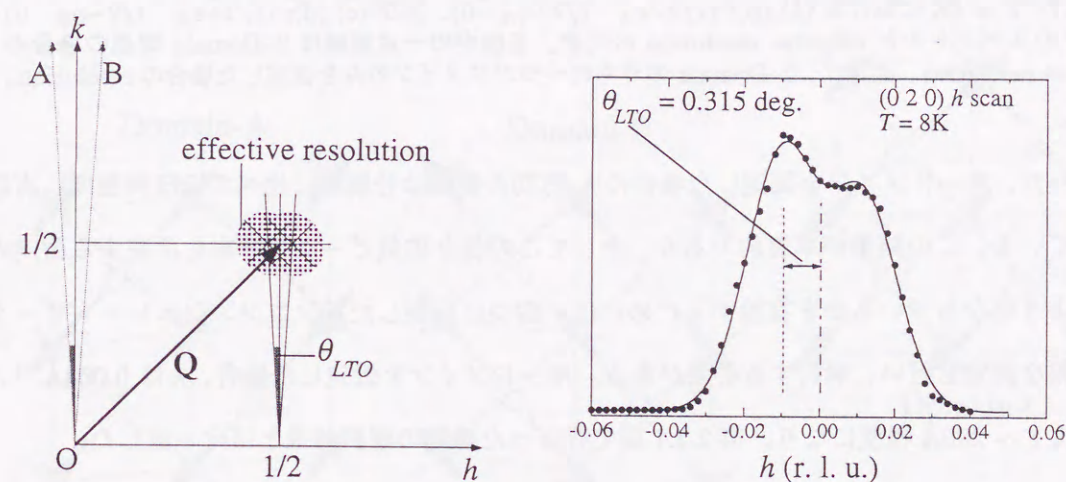


図 2.16: 2-Domain 構造の場合の  $(1/2 \ 1/2 \ 0)$  における effective resolution. 左図中央の二つの楕円が Domain-A, B による各々の  $Q$  分解能の大きさに対応している。effective resolution の大きさは、二つの分解能が左図のように重なった場合の面積に相当する。 $\theta_{LTO}$  は図 2.12(b) の  $\theta_{LTO}$  と同じで、 $\text{CuO}_2$  格子の歪み角。

なった。その結果を図 2.17 に示す。図 (a)、(c) を見ると、明らかに 2-Domain の時の effective resolution の大きさが実測値の線幅を超えてしまっていることがわかる。これは即ち、磁気ピークが二つのドメインから現われているのではなく、そのどちらか一方からの寄与であることを示している。(b)、(d) に関しては、この方向のスキャン ( $k$ -スキャン) は、図 2.15(a) から、2-Domain 構造に依存しないことが分かる。(b)、(d) を見ると、 $(1/2 - \varepsilon_A \ 1/2 + \eta_A \ 0)$  ピークの  $k$ -方向の観測データの線幅が分解能に比べてわずかに広いのに対して、 $(1/2 + \varepsilon_B \ 1/2 - \eta_B \ 0)$  ピークのそれは、分解能と殆ど一致していること



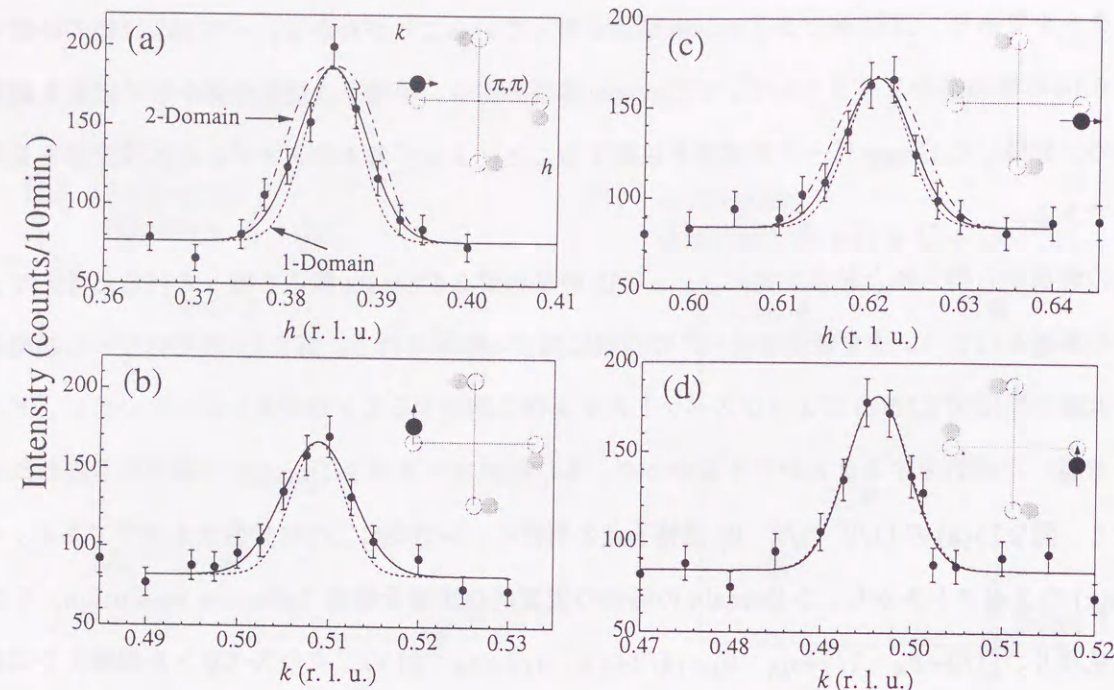


図 2.17:  $T = 8\text{K}$  における (a),(b);  $(1/2 - \varepsilon_A, 1/2 + \eta_A, 0)$ 、及び (c),(d);  $(1/2 + \varepsilon_B, 1/2 - \eta_B, 0)$  ピークのスペクトルと effective resolution の比較。各図中の一点鎖線は 2-Domain 構造の場合の effective resolution。点線は、2-Domain のうちの一つのドメインのみを仮定した場合の resolution。

が分かる。一方、単一ドメインを仮定した場合の  $h$ -方向の線幅は分解能に比べてほぼ同程度に有限の広がりを持っている。この結果が本質的であり、そしてこの様な磁気ピークの分布を反映する面内の磁気構造がどのようなになっているかを推論するためには、四つに分裂したインコメンシュレートピーク全てに関して詳細な測定を行い、解析する必要がある。単一ドメインを仮定した場合、 $\kappa$  は  $0.004\text{\AA}^{-1}$ 、即ち相関長にして  $\xi \sim 200\text{\AA}$  程度になり、第 2.2.1 項で行なった線幅の解析結果とほぼ一致した。

ドメインを考慮した線幅の解析から、磁気ピークが 2-Domain の両方からではなく単一のドメインから来ていることが分かったが、実際に図 2.16 の Domain-A, B のどちらが寄与しているのであろうか。この問題を解決するために、前項 (表 2.3) で求めたインコメンシュラビリティ ( $\varepsilon_A, \varepsilon_B$ ) の非対称性に注目した。前項において磁気ピークの位置をリファインした結果、 $\varepsilon_A = \varepsilon_B$  とはならず、 $\varepsilon_A \neq \varepsilon_B$  となった。ここで注意しておきたいのは、実験時の逆格子空間の規定方法である。本章の最初に述べた通り、磁気ピーク測定の実験においては、HTT 相、LTO 相にかかわらず、便宜的に逆格子の単位として HTT 相における単位 (tetragonal notation) を用いている。従って、 $a^*$  軸及び  $b^*$  軸が直交しなければならず、 $b^*$  軸 ( $k$  軸) を二つのドメインの中点を通るように (図 2.15(a),(c)) 規定している。そこで、この条件の下で決定した ( $\varepsilon_A, \varepsilon_B$ ) を、 $\pm\theta_{LTO}$  だけ傾いた  $b^*$  軸で規定された逆格子空間に変換してみた。その結果、表 2.4 のようになり、Domain-B の寄与を仮定した場合、 $\varepsilon_A = \varepsilon_B$  になることが分かった。

観測値:	$\varepsilon_A = 0.115,$	$\varepsilon_B = 0.121$
Domain-A:	$\varepsilon_A = 0.112,$	$\varepsilon_B = 0.123$
Domain-B:	$\varepsilon_A = 0.118,$	$\varepsilon_B = 0.118$

表 2.4: ( $\varepsilon_A, \varepsilon_B$ ) の変換前後の値。Domain-A, B は図 2.16 中の A, B のドメインに対応する。

実験的な誤差は前述の通り小数点四位以下であるから、二つの磁気ピークは Domain-B からの寄与であることは間違いのないと思われる。この結果から、構造的なドメインと、磁気ピークを与えるモーメント (スピン) の方向との間に強い相関があることが示唆される。

この系の磁気構造を議論するために、三次元長距離反強磁性を示す母物質  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  を例にして考えてみる。ここで、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の磁気構造を考える際に理解を容易にするため、実、逆格子の表記として LTO 相における空間群 ( $Bmab$ ) を用いる。図 2.18 のように、 $Bmab$  では  $\text{CuO}_2$  正方格子の歪みによって縮退が解けた Cu-Cu 結合 (酸素を介さない結合) のうちの短い方が  $a$ 、長い方が  $b$  軸と定義される。

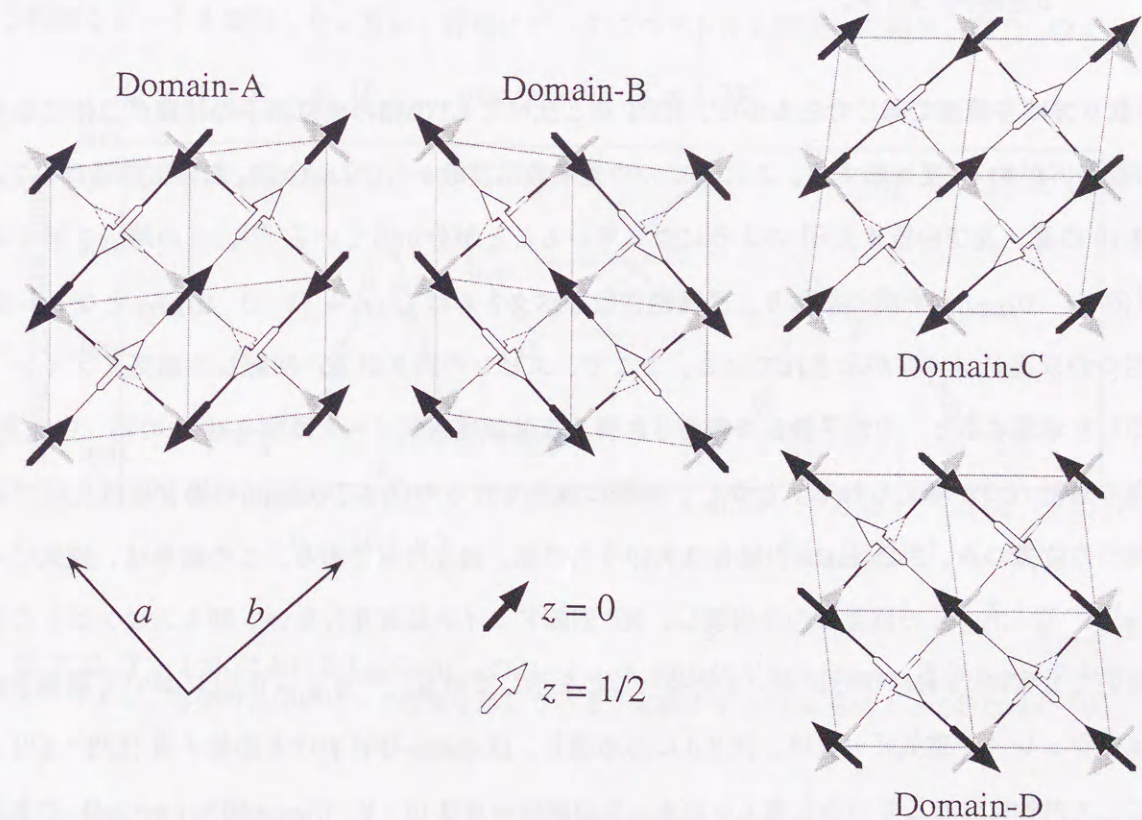


図 2.18:  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の LTO 相における双晶のドメイン構造と、 $T_N$  以下での磁気構造。黒矢印は単位格子の  $z = 0$  における Cu スピン、白抜き矢印は  $z = 1/2$  における Cu スピンを示す。各々のスピンについて  $90^\circ$  磁気ドメインを灰色の矢印で表した。黒い太線で囲まれた長方形は  $Bmab$  (LTO 相) における単位格子で、短、長軸が各々  $a, b$  軸に対応する。



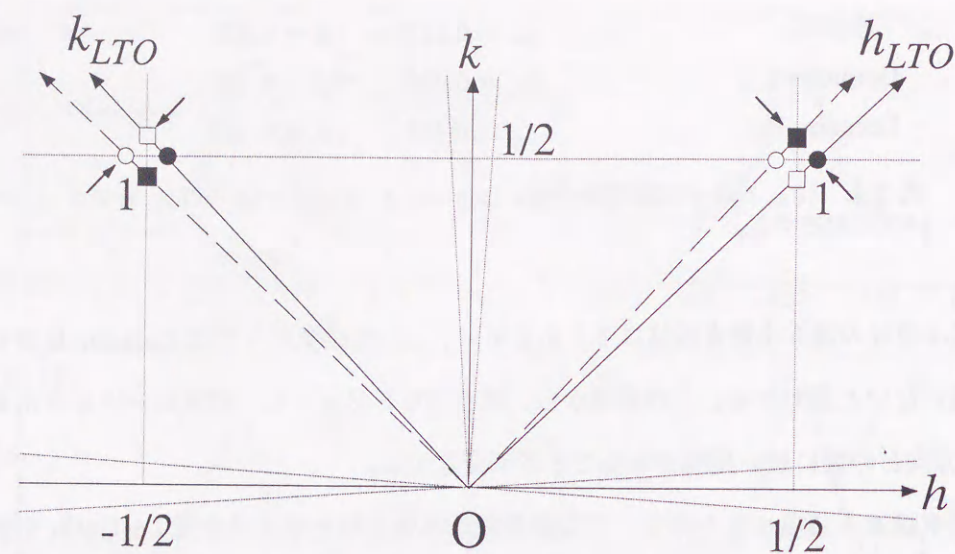


図 2.19: 図 2.18 の四つのドメイン (4-Domain) から予想される、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  における反強磁性磁気 Bragg ピークの位置を黒、白丸及び黒、白四角で示している。ドメインは、図 2.15(a),(b) に対応している。実際の中性子散乱実験では、矢印で差し示した四つの位置にしかピークは観測されない。2-Domain の場合は矢印うちの黒、白丸のピークのみが観測される。 $h_{LTO}$ 、 $k_{LTO}$  は  $B_{mab}$  表記の逆格子軸。点線は、双晶構造による逆格子ドメイン。

$c$  軸の取り方は各構造で同じであるから、HTT 相と比べて LTO 相の単位格子の体積が二倍になり、 $a$ 、 $b$  軸の取り方が約 45 度回転する。これまでの中性子散乱実験から、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の磁気構造は、 $T_N$  以下で図 2.18 の黒、及び白抜き矢印 になっていることが分かっている<sup>81)</sup>。この時、スピンはほぼ  $b$  軸 ( $(0 \ 1 \ 0)_{LTO}$ ) を向いており、反強磁性伝播ベクトルは  $\vec{Q}_{AF} = (1 \ 0 \ 0)_{LTO}$  となる。図 2.18 には四つの双晶ドメインが示されている。ここで、スピンの向きが  $90^\circ$  回転した磁気ドメイン (灰色の矢印) を考慮すると、中性子散乱で観測され得る反強磁性磁気ピークは図 2.19 中の黒、白丸及び黒、白四角の合計八つが考えられる。しかし、実際に観測されるのは 4-Domain の場合には矢印で差し示した四つの位置のみ、2-Domain の場合は矢印うちの黒、白丸のみである。この結果は、磁気ピークは  $\vec{Q}_{AF} = (1 \ 0 \ 0)_{LTO}$  の位置にのみ出現し、 $90^\circ$  回転ドメインは存在しない、即ちスピンはどのドメインにおいても常に“ $b$  軸に平行に向いている”ことを示している。一方  $x = 0.12$  において観測されたインコメンシュレート磁気ピークは、表 2.4 にある通り、Domain-B における逆格子点  $(1/2 \ 1/2 \ 0)$  を中心にして対称に分布していると考えられる。この逆格子点は  $(1 \ 0 \ 0)_{LTO}$  即ち  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の反強磁性伝播ベクトル  $\vec{Q}_{AF}$  に対応する。ここで、反強磁性の変調ベクトル ( $\vec{Q}_{AF}$  を始点としてインコメンシュレートピーク位置に伸びるベクトル) を  $\vec{q}$  と定義すると、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.00, 0.12$ ) の磁気構造

は、逆格子空間において伝播ベクトル  $\vec{Q}_{AF}$ 、変調ベクトル  $\vec{q}$ 、そしてスピンの方向  $\vec{S}$  のみで記述でき、

$$\vec{Q}_{AF} = [1 \ 0 \ 0]_{LTO}$$

$$\vec{q} \text{ (r.l.u.)} = \begin{cases} 0 & (x = 0.00) \\ 0.12 & (x = 0.12) \end{cases}$$

$$\vec{S} = [0 \ 1 \ 0]_{LTO}$$

となる。従ってこの立場で考えると  $x = 0.00$  と  $x = 0.12$  における磁気構造の違いは、 $\vec{q}$  だけであり、スピンの方向もほぼ同じであると考えられる。

次に、Y. S. Lee らによって研究された  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  における磁気ピークの観測結果<sup>71)</sup> と  $x = 0.00$ , 0.12 の結果を比較してみる。Lee らは、過剰酸素によってホールがドーブされた超伝導体  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $T_c = 41\text{K}$ ) の単結晶を用いて中子弾性散乱による磁気秩序ピークの探索を試みた結果、図 2.20(a) のような明瞭なピークを観測した。更に、詳細にピークスペクトルを測定した結果、図 (b) のように  $k_{LTO}$

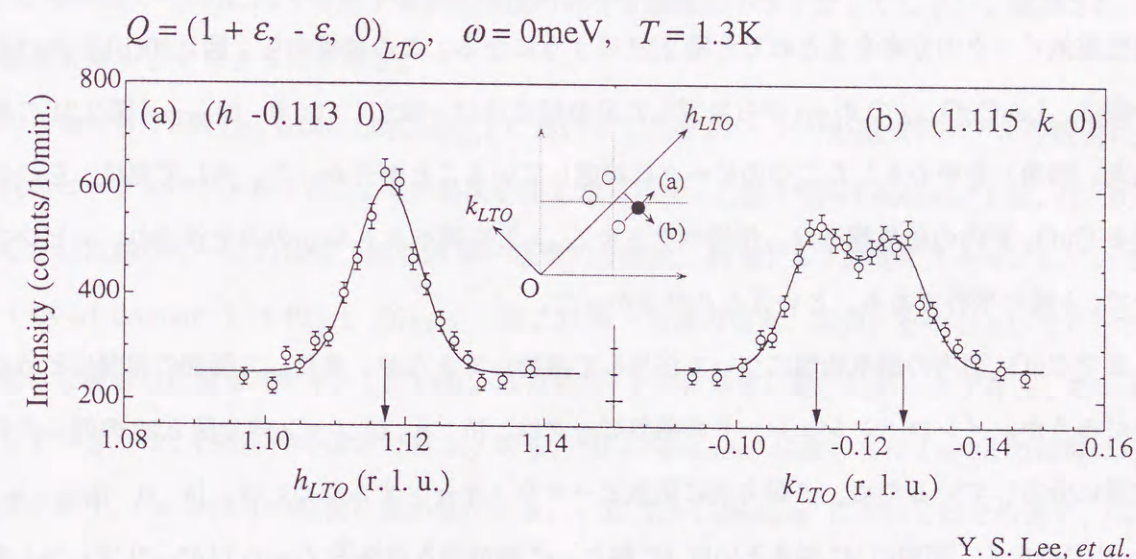


図 2.20:  $T = 1.3\text{K}$  における  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  の  $(1+\varepsilon \ -\varepsilon \ 0)_{LTO}$  ピークの  $h_{LTO}$  及び  $k_{LTO}$ -スキャンスペクトル。各図の矢印はピーク位置を示している。実験は Y. S. Lee らによって行われた<sup>71)</sup>。

方向にピークが二つに分裂していることを発見し、それと同時に、前述したように、ピークの位置が長方形を形成するようにシフトしている (図 2.20 の inset) ことを発見した。Lee らが用いた試料においては、本項で定義した  $\text{CuO}_2$  正方格子の歪みを表す  $\theta_{LTO}$  が約  $0.8^\circ$  という、 $x = 0.12$  に比べて非常に大きな値を持ち、双晶ドメインが四つ (4-Domain 構造) 存在することが確認されている。更に彼らは、 $(\pi, \pi)$  周りのピークについてピーク位置を詳細に調べた結果、磁気ピークの全てが 4-Domain の  $(1 \ 0 \ 0)_{LTO}$



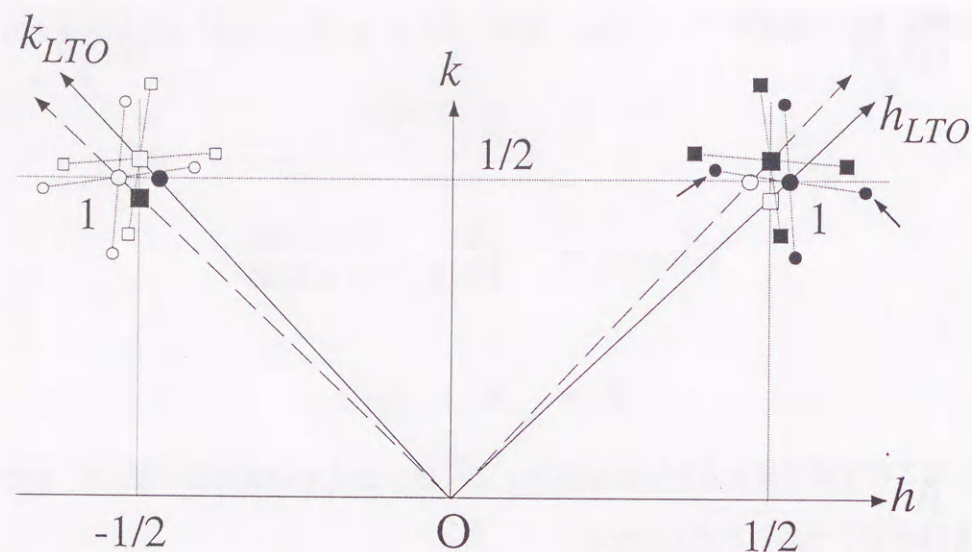


図 2.21:  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ , そして  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  において観測された反強磁性磁気ピークの分布図。矢印で示したピーク（小黑丸）は、 $x = 0.12$  において refine されたピーク位置。その他のインコメンシュレートピークは  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  において確認された<sup>71)</sup>。

を中心にして分布していることを発見した。 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ , そして  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  における反強磁性磁気ピークの分布をまとめると図 2.21 のようになる。この結果から、図 2.20(b) におけるピークの分裂は、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  の  $\theta_{LTO}$  から計算した分裂幅にはほぼ一致し、 $(1 \ 0 \ 0)_{LTO}$ （図 2.21 の第一象限の黒丸、四角）を中心とした二つのピークに対応していることが分かった。そして更に、三つの組成における  $\text{CuO}_2$  面内の磁気構造は、伝播ベクトル  $\vec{Q}_{AF}$  と変調ベクトル  $\vec{q}$  のみで決まり、スピン方向  $\vec{S}$  は同一で、 $b$  軸に平行である、ということが分かった。

これまで  $\text{CuO}_2$  面内の磁気相関について注目して議論してきたが、果たして面間の相関はどうなっているのだろうか。インコメンシュレートの磁気ピークは、 $[h \ k \ 0]$  ゾーン内で図 2.22 の四つの黒丸で示す位置に分布しているため、 $c^*$  軸方向に磁気ピークをスキャンするためには、 $[h \ 0 \ l]/[0 \ k \ l]$  や  $[h \ h \ l]$  ではなく、図中の  $A^*$  軸あるいは  $B^*$  軸と、 $c^*$  軸が張る逆格子ゾーン（ $[A^*-c^*]$  ゾーン）を用いなければならない。 $x = 0.12$  における面間の磁気相関について、このゾーン内で図中に示すような方向にスキャンを行ない、スペクトルの観測を試みたが、シグナルの強度が非常に微弱であったため、精度の良いデータを得ることができなかった。 $[h \ k \ 0]$  ゾーンにおいて明瞭に観測されたピークが  $[A^*-c^*]$  ゾーンにおいて殆ど観測できなかったという実験事実は、磁気ピークが面間方向に非常に幅広く分布している、つまり面間の磁気相関が非常に短くなっていることを示唆している。その理由は、散乱面（中性子の入射ベクトル  $\vec{k}_i$  と散乱ベクトル  $\vec{k}_f$  の作る平面）に垂直方向の  $Q$  分解能（ $\Delta Q_\perp$ ）が面内のそれ（ $\Delta Q_\parallel$ ）に比べて 10 倍以上広がっていることを考慮すれば説明できる。 $[h \ k \ 0]$  ゾーンにおい

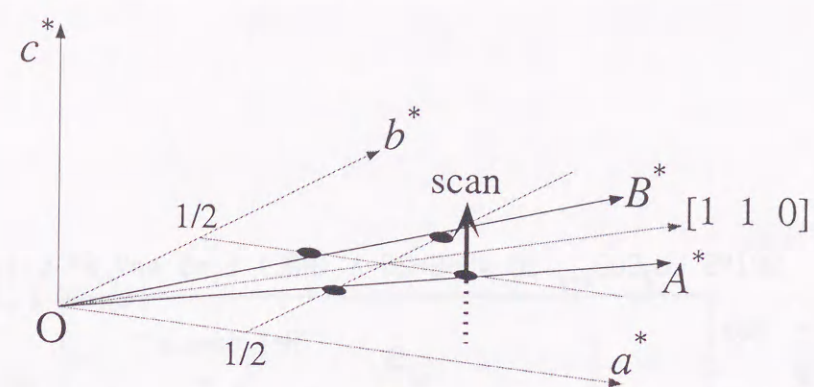


図 2.22: 磁気ピークの観測実験で用いられた逆格子ゾーンの模式図。面内の測定では、 $a^*$  軸、 $b^*$  軸の張るゾーン、そして面間の測定では  $A^*$  軸と  $c^*$  軸あるいは  $B^*$  軸と  $c^*$  軸の張るゾーンを使用した。図中の矢印は実際に行なったスキャン方向を示す。

て磁気ピークをスキャンする場合、 $\Delta Q_\perp$  は  $c^*$  軸方向に伸びるため、 $c^*$  方向に広く分布したピークの大部分を幅広い分解能で捕えることができ、その結果明瞭なピークが観測される。対して  $[A^*-c^*]$  ゾーンでの測定の場合、 $c^*$  軸方向に伸びる分解能は  $\Delta Q_\parallel$  であり、 $\Delta Q_\perp$  よりも極端に小さくなる（ $\sim 1/10$  以下）。その結果  $c^*$  方向に広く分布する散乱強度の寄与も極端に小さくなってしまい、観測されるシグナルの強度も減少してしまうのである。

しかしながら Y. S. Lee らは、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  において  $[A^*-c^*]$  ゾーンでの磁気シグナルの観測に成功し、 $c^*$  方向のピークスペクトルを得た。その結果を図 2.23 に示す。上図（“H=1 domain”）は、 $(1 \ 0 \ 0)_{LTO}$  を中心とした磁気ピークの位置（図 2.21 第一象限の黒丸、四角）を  $l$  方向にスキャンしている。一方下図（“K=1 domain”）は  $(0 \ 1 \ 0)_{LTO}$ （図 2.21 第一象限の白丸、四角）を中心としてピークがあると仮定した場合の位置をスキャンしている。双方共に  $l$  方向に非常に幅広いピークが存在しているが、最も注目すべき点は、 $l$  依存性の違いである。即ち、“H=1 domain” においては  $l = 2n$  の位置にピークの極大値があり、 $l = 2n + 1$  の位置に極小値がある。一方 “K=1 domain” においてはその逆で、 $l = 2n + 1$  に極大値、 $l = 2n$  に極小値がある。これは、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の反強磁性磁気構造を仮定した場合の磁気反射の消滅則と完全に一致する。参考として図 2.24 に 2-Domain の場合の  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の反強磁性磁気ピークの分布図を示す。この結果から、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  及び  $x = 0.12$  の磁気構造は、 $\text{CuO}_2$  面間の相関においても  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の磁気構造と酷似しており、その違いは面内の変調ベクトル  $\vec{q}$  のみで決まると考えられる。しかしながら実空間での磁気構造については、“Y-Shift” があるために図 1.17 のような単純な“ストライプモデル”では説明できない。 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ,  $x = 0.12$  のような磁気ピーク分布を与える磁気構造を完全に解明するためには、Sr 濃度依存性などの系統的な実験を詳細、且つ精密に行っていく必要がある。



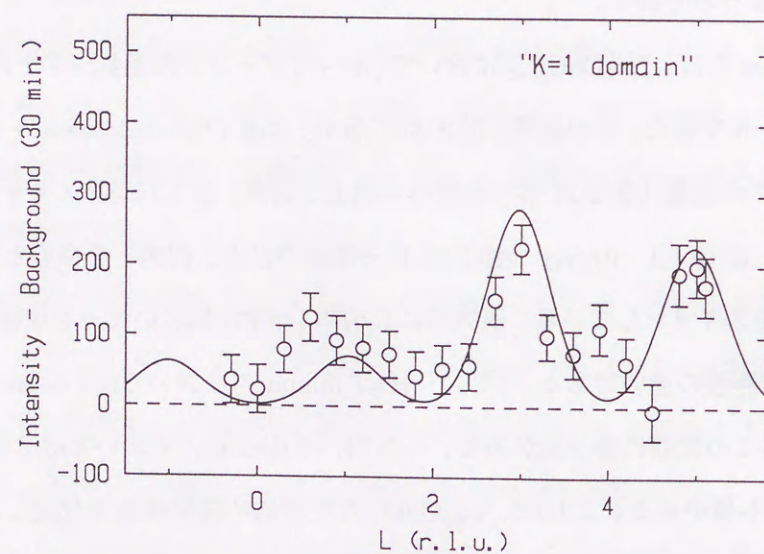
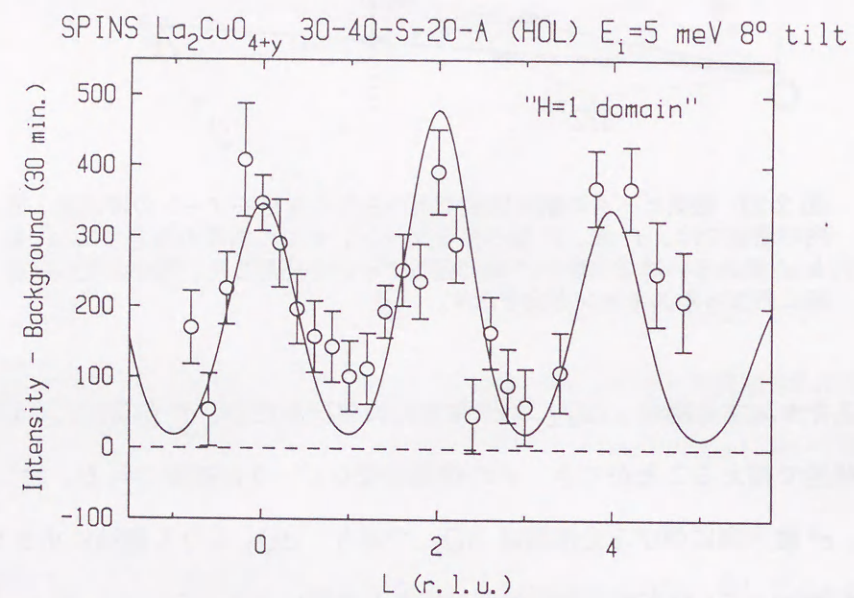
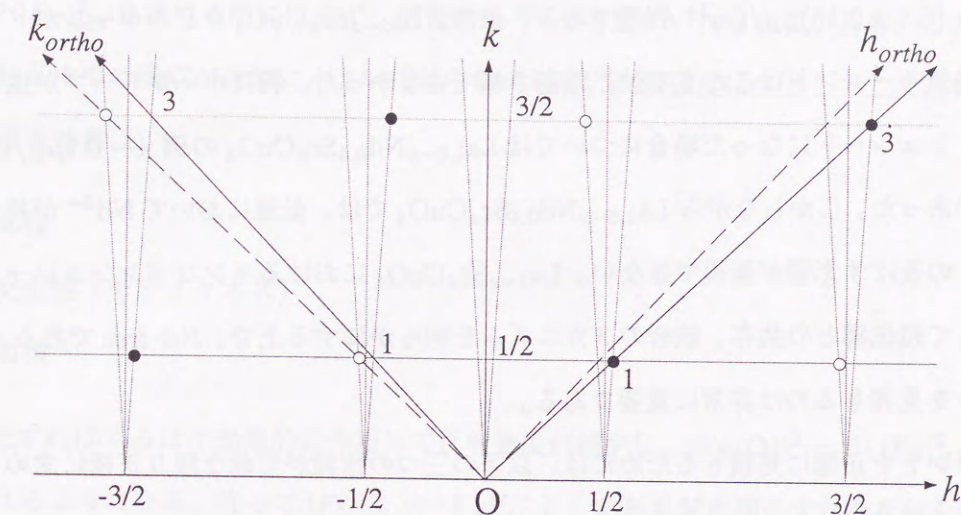


図 2.23: Y. S. Lee らによって測定された、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  における磁気ピークの  $l$  依存性<sup>71)</sup>。“H=1 domain”とは、 $(1\ 0\ 0)_{\text{LTO}}$  からの寄与、“K=1 domain”とは、 $(0\ 1\ 0)_{\text{LTO}}$  からの寄与を示している。

(a);  $l = 2n$



(b);  $l = 2n + 1$

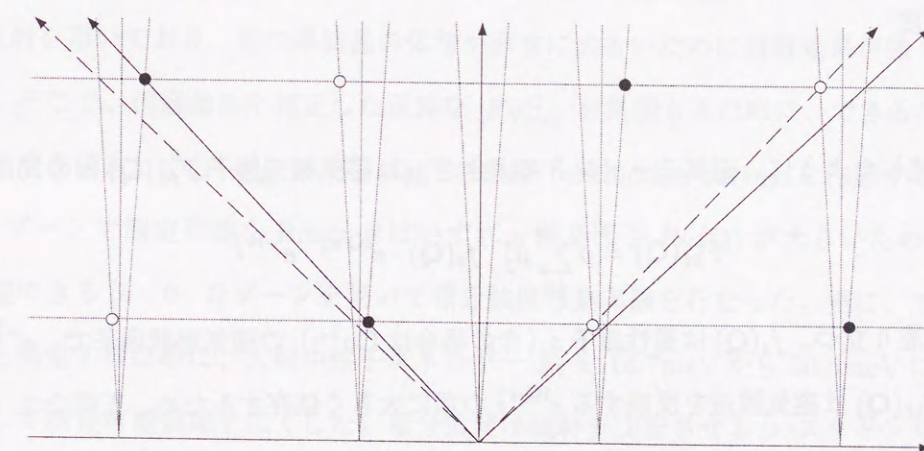


図 2.24:  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  における 2-Domain の場合の反強磁性磁気ピークの分布図。(a)、(b) は各々  $l = 2n$ 、 $l = 2n + 1$  の layer におけるピーク分布。白丸のピークは、図 2.18 の Domain-A からの寄与、黒丸は Domain-B からの寄与に対応している。



### 2.3.3 磁気モーメントの概算

前項まではインコメンシュレートな磁気ピークの様々な物理量に対する依存性を調べて、磁気構造の解明を試みてきた。本項では、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  を含めた前項までの結果を用いて、 $x = 0.12$  の  $\text{Cu}^{2+}$  磁気モーメントを見積もってみる。

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  の磁気構造は前述の通り、 $T_N$  以下では図 2.18 のようになっている。その磁気モーメントの大きさは  $\mu = (0.5 \pm 0.15)\mu_B/\text{Cu}^{2+}$  程度である。一方、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  などのホールがドーピングされた組成における磁気モーメントはこれまで殆ど報告されていなかった。特にホールドーピングが進んで磁気秩序がインコメンシュレートになった場合については  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の例 ( $\sim 0.1\mu_B/\text{Cu}^{2+}$ )<sup>42)</sup> を除けば皆無であった。しかしながら  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  では、低温において  $\text{Nd}^{3+}$  が持つ非常に大きなモーメントの及ぼす影響が無視できない。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  におけるインコメンシュレートな磁気秩序の起源、そして超伝導との共存、競合のメカニズムを明らかにする上で、Nd-free である  $x = 0.12$  の磁気モーメントを見積もるのは非常に重要である。

磁気モーメントを正確に見積もるためには、以下の三つの情報が可能な限り正確に求められる必要がある。

1. 磁気構造
2. 磁気散乱強度
3. 核散乱強度

第 1.2.2 項で記述したように、磁気モーメントの大きさ  $\mu$  は磁気構造因子  $F_M(\mathbf{Q})$  との間に

$$F_M(\mathbf{Q}) = p \sum_{j,s} \mu_j^s \cdot f_s(\mathbf{Q}) \cdot e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j^s} \cdot e^{-W_j^s} \quad (2.8)$$

という関係式が成り立つ。 $f_s(\mathbf{Q})$  は磁性原子  $s$  (今の場合は  $\text{Cu}^{2+}$ ) の磁気形状因子で、 $e^{-W_j^s}$  は Debye-Waller 因子。 $F_M(\mathbf{Q})$  は磁気構造を反映する  $e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j^s}$  の項に大きく依存するため、正確な 1. 磁気構造が分かっていることは非常に重要である。インコメンシュレートな磁気秩序を持つ組成の磁気構造については、現在の所決定されていないが、前項の議論によって  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の持つ磁気構造と非常に酷似していることが示唆された。従って  $x = 0.12$  における四つの磁気ピーク全てが、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  において観測される  $(1\ 0\ 0)_{\text{LTO}}$  磁気ピークに畳み込まれていると近似してもそれほど大きな誤差はないと考えて、磁気構造として  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  のものを用いることができると考えた。式 2.8 見るとわかるように、磁気モーメントは  $e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j^s}$  と  $F_M(\mathbf{Q})$  から逆算して見積もられる。 $F_M(\mathbf{Q})$  を求めるには磁気散乱強度の実測値  $|F_M|_{\text{obs}}^2$  だけでなく、核散乱の散乱強度  $|F_N|_{\text{obs}}^2$  も知る必要がある。なぜならば、実測値と計算値  $|F_M(\mathbf{Q})|^2$  は比

例関係にあり、その比例係数  $\beta$  は測定装置の各種条件や分解能に依存しているからである。従って以下の関係式

$$\frac{|F_M(\mathbf{Q})|^2}{|F_M|_{\text{obs}}^2} = \frac{|F_N(\mathbf{Q})|^2}{|F_N|_{\text{obs}}^2} = \beta \text{ (装置依存定数)} \quad (2.9)$$

を利用して  $\beta$  を求めるために、3. の核散乱強度は必須である。同時に、結晶構造因子  $F_N(\mathbf{Q})$  を求めるために、精密に決定された構造パラメータも必要である。

$|F_M|_{\text{obs}}^2$  や  $|F_N|_{\text{obs}}^2$  を求める際には必ず、消衰効果<sup>82)</sup>を考慮にいれる必要がある。ここで詳しくは触れないが、結晶中での吸収が非常に小さい中性子線の場合、反射強度は主として二次消衰効果に支配される。二次消衰効果は、

1. 試料の体積
2. 結晶の完全性 (モザイクネス)
3. 散乱断面積

が増加、向上すればするほど効果的に作用して反射強度が減少し、 $|F_N(\mathbf{Q})|^2 = \beta \cdot |F_N|_{\text{obs}}^2$  の比例関係から大きくずれるようになる。従って  $|F_M|_{\text{obs}}^2$  や  $|F_N|_{\text{obs}}^2$  として散乱断面積の大きな反射を用いる場合は、消衰効果の補正を行う必要がある。 $x = 0.12$  の場合、磁気散乱強度が非常に弱いため、散乱断面積が小さいと考えて  $|F_M|_{\text{obs}}^2$  については消衰効果は無視できる。一方  $|F_N|_{\text{obs}}^2$  は、核散乱断面積の最も大きい  $(2\ 0\ 0)$  反射を用いており、且つ単結晶の体積が非常に大きいために消衰効果が強く作用していると考えられる。そこで、消衰効果を補正した正確な  $|F_N|_{\text{obs}}^2$  を見積もるために、できるだけ多くの Bragg 反射の積分強度を測定して  $|F_N|_{\text{obs}}^2$  vs  $|F_N(\mathbf{Q})|^2$  の曲線 (extinction curve) を作成することを試みた。

$[h\ k\ 0]$  ゾーンで測定可能な Bragg 点はいずれも構造因子  $F_N(\mathbf{Q})$  が大きいため、 $F_N(\mathbf{Q})$  の小さい反射が測定できる  $[h\ 0\ l]$  ゾーンを用いて積分強度収集実験を行なった。更に、できるだけ多くの Bragg 反射を測定するために、入射中性子エネルギー  $E_i$  を 14.7 meV から 30.5 meV に変えてエバルト球を大きくして測定可能領域を広くした。積分強度は試料を回転させる  $\omega$ -スキャンで測定した。室温での測定を行なったため、 $F_N(\mathbf{Q})$  の計算には、HTT 相の構造 ( $I4/mmm$ ) を使い、結晶パラメータは  $x = 0.12$  の文献値<sup>83)</sup>を用いた。計算された  $|F_N(\mathbf{Q})|^2$  に対して、測定された積分強度  $|F_N|_{\text{obs}}^2$  をプロットすると、図 2.25 のようになった。図 (a) を見ると、 $|F_N(\mathbf{Q})|^2$  が大きくなればなるほど、 $|F_N|_{\text{obs}}^2$  が直線  $|F_N(\mathbf{Q})|^2 = \beta \cdot |F_N|_{\text{obs}}^2$  からずれていくことが分かる。特に (a) の矢印で示した  $(2\ 0\ 0)$  反射強度については、消衰効果がないと仮定した場合の値と比較して約 1/5 程度に減少し、消衰効果が非常に強く効いていることが分かる。モーメントの計算に用いた  $|F_N|_{\text{obs}}^2$  は、図 (b) の、 $T = 8\text{K}$  における積分強



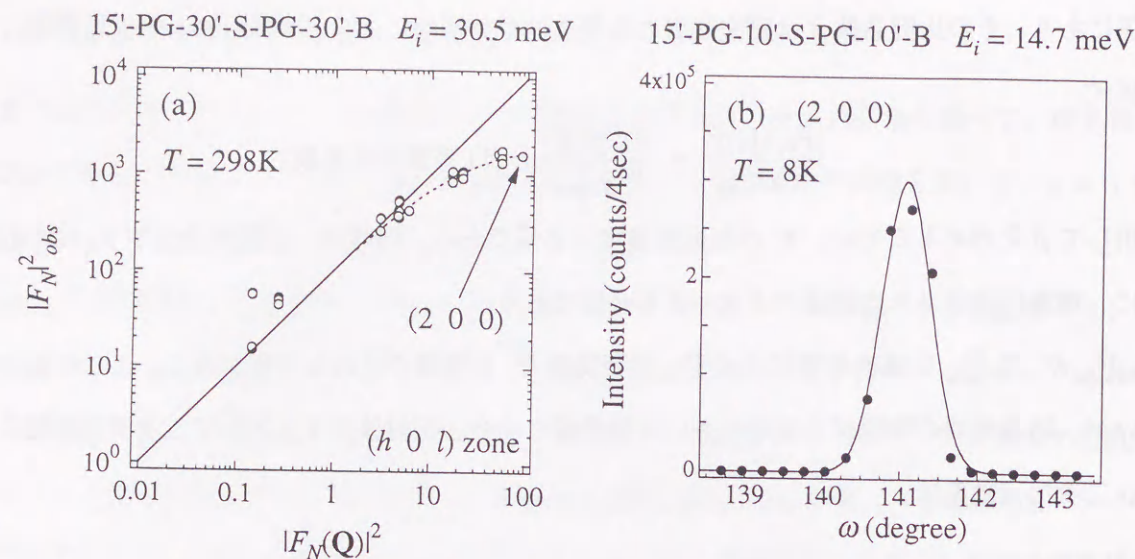


図 2.25: (a) は、計算された  $|F_N(Q)|^2$  に対して  $[h\ 0\ l]$  ゾーンで収集された積分反射強度  $|F_N|_{obs}^2$  をプロットしたグラフ。(b) は  $[h\ k\ 0]$  ゾーンで行なった  $(2\ 0\ 0)$  の  $\omega$ -スキンスペクトル。測定は、(a) は室温で行われ、(b) は 8K で行われた。実験条件は各々の図の上部に示す。

度に、(a) から見積もった消衰効果の補正を行なった値である。図 (a) と (b) では実験条件が異なるが、消衰効果の補正項には殆ど影響しない。

次に、 $|F_M|_{obs}^2$  を得るために、図 2.25(b) のスキャンと同一の実験条件下でインコメンシュレート磁気ピークの  $\omega$ -スキャンを行なった。図 2.26 にそのスペクトルを示す。測定したピークは四つの磁気ピークの一つ、 $(1/2+\varepsilon_B\ 1/2-\eta_B\ 0)$  ピークに関してのみ  $\omega$ -スキャンを行なった。このピークと  $(2\ 0\ 0)$  ピークの積分強度を用いて磁気モーメントの計算を行なった。計算の際に考慮すべき、幾つかの重要なポイントについて、以下にまとめる。

1. 磁気構造は  $\text{La}_2\text{CuO}_4$
  2.  $|F_M|_{obs}^2 = \text{積分強度} \times 4 \times \text{ローレンツ因子}$
  3.  $|F_N|_{obs}^2 = \text{積分強度} \times \text{消衰効果補正項} \times \text{ローレンツ因子}$
2. 中の factor 4 は、磁気構造として  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  を仮定しているため、 $\vec{Q}_{AF}$  の周りに分布する四つの磁気ピークの積分強度全てが  $|F_M|_{obs}^2$  に寄与することを示している。

以上の仮定の下で磁気モーメントを計算した結果、 $\mu = (0.03 \pm 0.003)\mu_B/\text{Cu}^{2+}$  という値が得られた。この値は三次元長距離反強磁性秩序、即ち  $\text{CuO}_2$  面内、面間共に長距離の相関を仮定して見積もられている。しかしながら、 $x = 0.12$  及び  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ <sup>71)</sup> の実験及び解析結果から、実際には面内で長距離 ( $\geq 200\text{\AA}$ )、面間で短距離 ( $< 10\text{\AA}$ ) の二次元性の非常に強い相関になっている。このような場合、モー

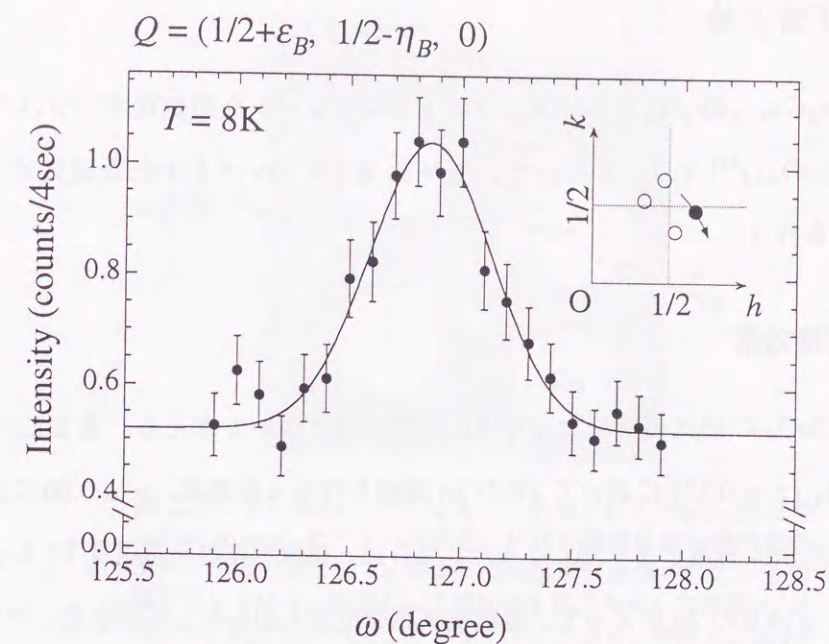


図 2.26:  $T = 8\text{K}$  における  $(1/2+\varepsilon_B\ 1/2-\eta_B\ 0)$  ピークの  $\omega$ -スキンスペクトル。実験条件は図 2.14 (b) と全く同じ。

メントの大きさは三次元相関を仮定した場合よりも大きくなる。 $x = 0.12$  については面間方向の磁気相関は測定されていないが、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  については、図 2.23 に示したように測定されている。 $x = 0.12$  において、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  と同様の面間の相関を持つと仮定してモーメントの計算を行うと、

$$\mu = (0.07 \pm 0.01)\mu_B/\text{Cu}^{2+} \quad (2.10)$$

という結果になる。この値は、 $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  において見積もられた<sup>42)</sup> 値  $0.1\mu_B/\text{Cu}^{2+}$  とそれほど変わらない。更に、 $c$  軸配向試料を用いた、 $^{139}\text{La}$ -NMR による La サイトの内部磁場の大きさから見積もられた<sup>48, 47)</sup> モーメントの大きさ ( $\sim 0.08\mu_B$ ) とほぼ一致する。一方粉末試料を用いて行われた  $\mu\text{SR}$  の実験<sup>46)</sup> では、 $\mu = 0.3\mu_B/\text{Cu}^{2+}$  が得られており、今回の見積りの結果と若干の差が見られるがそれほど大きな違いはない。加えて、式 2.10 の値に示されている誤差は解析的な誤差であり、様々な仮定で内包される誤差 (磁気構造のモデル、消衰効果の補正等) は含まれていない。従って、実際の系統的な誤差は更に大きくなる。磁気モーメントの大きさは、 $x = 0.12$  におけるインコメンシュレート磁気秩序の起源、ならびにその磁気構造を解明する上で非常に重要な情報である。従って更に正確に  $\mu$  を見積もるためには、異なるブリルアンゾーンの磁気ピークや面間の相関等の高精度な測定、そして他の Sr 濃度に対する系統的な研究を行っていく必要がある。



## 2.4 考察、及びまとめ

本節では、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$  におけるインコメンシュレートな磁気秩序について、Nd<sup>41)</sup>–43)、Zn<sup>45)</sup> 置換系や  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ <sup>71)</sup> をはじめとして、他の Sr 組成について行われた磁気ピークの観測結果<sup>66)–70)</sup> を交えて考察を行う。

### 2.4.1 Nd、Zn 置換効果

まず、 $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  の磁気相関における Zn 置換効果について考える。第 2.2.1 項の結果から、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$  ( $x = 0.12$ ) において 3% の Zn 置換を行なった結果、 $y = 0.00$  における面内磁気相関長  $\xi$  ( $\geq 200\text{\AA}$ ) が  $80\text{\AA}$  程度にまで短くなった。さらに、磁気相関の出現温度  $T^*$  も  $y = 0.00$  に比べて低下した。これは、 $S = 0$  の Zn によって、静的磁気相関が断ち切れ、不安定化したことを示唆している。ところが、 $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{4-\delta}$  ( $y = 0.012$ ) においては、 $y = 0.00$  において存在しなかった準静的な磁気相関が少量の Zn 置換によって出現するという結果が得られている<sup>45)</sup>。この結果は、Zn によって磁気相関の動的な成分がピン止めされた結果、準静的な成分が出現すると解釈することができる。それと同時に  $T_c$  も減少している事実から、静的な成分の出現と、超伝導の抑制が密接に関係している事も示唆される。しかしこの立場で考えると、 $x = 0.12$  における Zn 置換効果（不純物効果）は説明できない。Zn 置換によって超伝導がほぼ完全に抑制されているにもかかわらず、同時に磁気相関も抑制されているからである。 $x = 0.12$  は  $x = 0.14$  と異なり、既に長距離の静的な面内磁気相関が存在し、加えて Zn 濃度が非常に高い（3%）事から、ピン止めの効果よりも磁気相関の抑制に大きく寄与していると考えられる。

超伝導に対する Zn の効果は、静的磁気相関の発見以前から研究<sup>84, 85)</sup> が行なわれており、最近の  $\mu\text{SR}$  の結果<sup>86)</sup> によると、Zn 置換によって超伝導のキャリア密度  $n_s$  と有効質量  $m^*$  の比  $n_s/m^*$  が減少するという結果が得られている。 $n_s$  は近似的に  $T_c$  と比例関係にあるから、この現象は、Zn による超伝導の抑制に対応する。彼らはこの現象を説明するモデルとして、“swiss cheese” モデルを提唱した（図 2.27）。このモデルは、Zn を中心とした  $\text{CuO}_2$  面上の領域  $\pi\xi_{\text{Zn}}^2$  内のキャリアがトラップされて、領域内の超伝導が破壊されるという、相分離のモデルである。しかし、見積もられた  $\xi_{\text{Zn}}$  は  $18\text{\AA}$  程度であり、Zn 原子間の面内平均距離の半分 ( $\frac{a}{\sqrt{y}}$ ) とはほぼ一致しているが、中性子散乱によって求められた、( $x = 0.12, y = 0.03$ ) 組成や ( $x = 0.14, y = 0.012$ ) 組成<sup>45)</sup> における静的磁気相関長 ( $\sim 80\text{\AA}$ ) とは大きな差がある。この差については、現在の所良く分かっていないが、第 2.3.3 項での磁気モーメントの見積りにおいても見られたように、neutron と muon という実験 probe としての差を考慮した上で議論していかなければなら

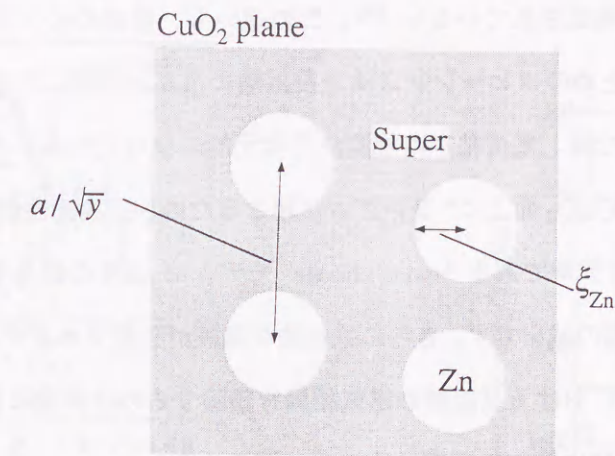


図 2.27: Nachumi ら<sup>86)</sup> によって提唱された  $\text{CuO}_2$  面上の“swiss cheese”モデルの模式図。灰色の領域は超伝導状態であり、白丸の部分は Zn によって超伝導が破壊されている領域を示している。結果として超伝導を担うキャリア密度  $n_s$  が減少し、 $T_c$  が低下する。トラップ（ピン止め）半径  $\xi_{\text{Zn}}$  は Zn 間の平均距離  $\frac{a}{\sqrt{y}}$  の半分の値で飽和すると考えられている。

ないであろう。

次に、Nd 置換効果と Zn 置換効果を、構造と磁気相関の立場で考えてみる。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  は  $\text{Nd}^{3+}$  置換によって LTT ( $P4_2/n\text{cm}$ ) 相あるいは  $P\text{ccn}$  相が低温で安定化<sup>44)</sup> し、Tranquada らの実験<sup>43)</sup> から、 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の静的な磁気相関は LTT 相にのみ存在するということが分かった。彼らは、構造相転移によって変化する  $\text{CuO}_2$  面の構造が、磁気相関の動的な成分をピン止めしたと主張した。この時の面内の磁気相関長は約  $170\text{\AA}$  以上と見積もられており、Zn 置換における  $\xi$  ( $\sim 80\text{\AA}$ ) と比べてはるかに長距離に及んでいる。この Nd、Zn 置換によるピン止め効果の違いは次のように説明できる。 $\text{Nd}^{3+}$  は、 $\text{La}^{3+}$  サイトと置換されるため、直接的には  $\text{CuO}_2$  面に影響を及ぼさない。しかし、LTT 相への構造相転移によってピン止めが起こるとすると、ピン止めのコヒーレンスは長距離に及ぶであろう。一方  $\text{Zn}^{2+}$  の場合、 $\text{Cu}^{2+}$  と置換されるため、 $\text{CuO}_2$  面に及ぶ影響は直接的で、ランダムである。この時、ピン止め中心となる Zn 同士にはコヒーレンスが殆どないため、ピン止めによって出現する磁気相関はそれほど長距離には及ばないであろう。

更に注目すべきは、 $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  における電荷秩序の存在である。Tranquada らは、超伝導を示さないこの試料において、磁気秩序の変調ベクトルの周期  $\bar{q}$  に対して二倍周期  $2\bar{q}$  に対応する電荷秩序ピークを発見した。正確には電荷秩序ではなく、それに伴う格子の歪みを中性子<sup>41, 42)</sup>、X 線散乱<sup>87)</sup> で観測したのであるが、この結果は、彼らの主張するストライプモデル（図 1.17）を決定づける結果であった。一方 Zn 置換では、 $x = 0.12, y = 0.02$  において、電荷秩序ピークの探索が試みられたが、現在



のところ、有為なシグナルは確認されていない<sup>88)</sup>。この違いも、前述のピン止め過程の違いで説明できる。Nd 置換におけるピン止めのコヒーレンスは、長距離に及ぶと同時に三次元的になると考えられる。実際に X 線散乱での測定では、電荷秩序の相関が三次元的になっていることが確認されている<sup>87)</sup>。一方 Zn 置換ではピン止めが“CuO<sub>2</sub> 面上に”ランダムに起こるため、二次元性が非常に高いと思われる。実際に、CuO<sub>2</sub> 面内の二次元モデルである“swiss cheese”モデルは  $\mu$ SR の結果を良く説明している<sup>86)</sup>。

これらの議論は現状では推論の域を越えず、さらに系統的な実験が必要であるが、このような見地に立つて、置換効果のない  $x = 0.12$  における長距離の磁気相関を議論するのは非常に重要である。1/8 問題も含めた  $x = 0.12$  の静的磁気相関に関する考察は次の項で記述する。

#### 2.4.2 La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> における静的磁気相関とその起源

前項の置換効果の議論から、動的成分のピン止めによる静的相関の出現と  $T_c$  の抑制に強い相関があることが示唆された。鈴木らの実験<sup>48)</sup>や、本章で述べた研究によって発見された、超伝導が若干抑制されている  $x = 0.12$  における静的な磁気相関は、前項の議論と全く矛盾しないように思われる。しかしな

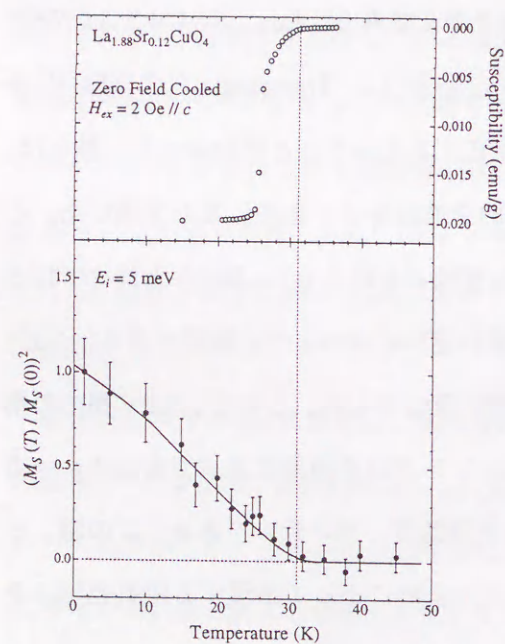


図 2.28:  $x = 0.12$  の超伝導転移温度と磁気ピーク強度  $((M_S(T)/M_S(0))^2)$  の温度変化。温度変化の曲線は guide to eye。

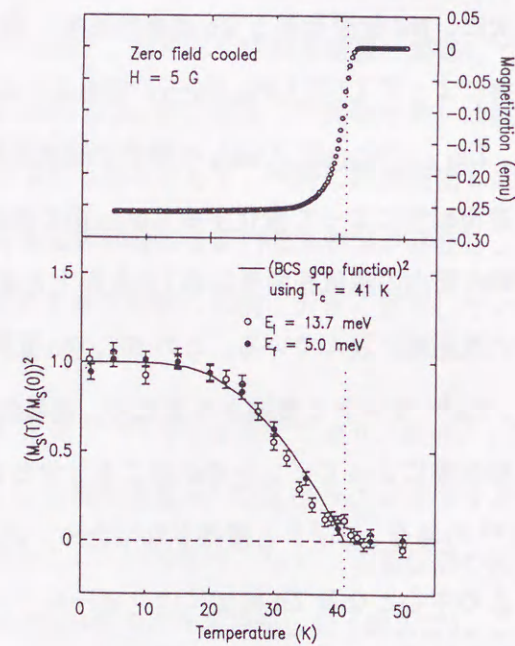


図 2.29: La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> の超伝導転移温度と磁気ピーク強度  $((M_S(T)/M_S(0))^2)$  の温度変化<sup>71)</sup>。温度変化の曲線は BCS 理論における超伝導ギャップ関数 ( $T_c = 41$  K) による fitting。

がら、 $T_c = 41$  K という非常に高い転移温度を持つ La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> における静的磁気相関の存在が確認<sup>71)</sup>され、超伝導の抑制に対して、静的磁気相関の存在が必ずしも必要且つ十分な条件ではない事が示唆さ

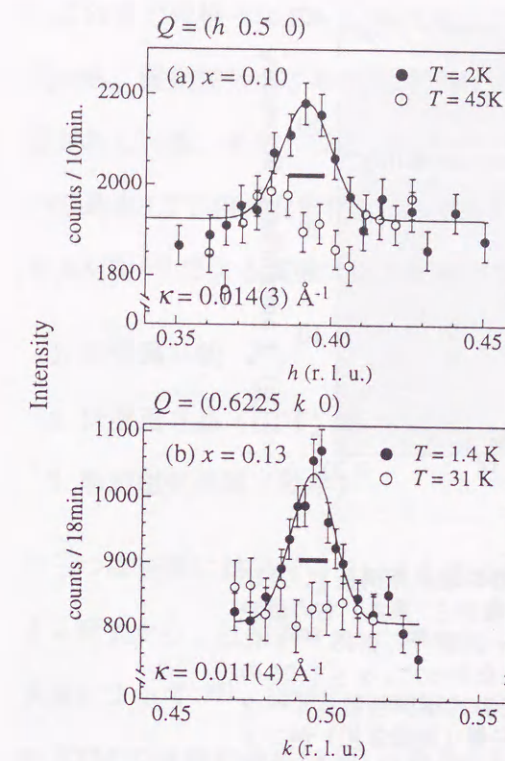


図 2.30: 木村<sup>66)</sup>、松下<sup>70)</sup>らによって観測された  $x = 0.10, 0.13$  の磁気ピークスペクトル。図中央の太線は、ピーク位置における装置分解能の大きさを示している。各図左下に分解能を畳み込んだ線幅の解析から得られた  $\kappa$  の値を記す。

れた。更に、 $x = 0.12$ 、La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> における磁気相関の出現温度が超伝導転移温度  $T_c$  にほぼ一致するという結果 (図 2.28, 2.29) は、静的相関と超伝導とが、競合関係ではなく協力関係にあるという新たな可能性を生み出した。この可能性の是非を問うためには、異なるホール濃度における静的磁気相関の系統的な研究が必要であり、実際に、脇本<sup>68, 69)</sup>、松下<sup>70)</sup>、木村<sup>66)</sup>らによって、La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> における  $x \leq 0.15$ 、即ちアンダードープ領域の広い Sr 濃度領域にわたって (準) 弾性磁気ピークの観測が試みられた。その結果、特にホール濃度 1/8 付近の  $x = 0.10, 0.13$  においては、図 2.30 に示すように、明瞭なインコメンシュレート磁気ピークが観測された<sup>66, 70)</sup>。 $x = 0.12$  と同様にして装置分解能を考慮した解析から得られた線幅  $\kappa$ 、及び CuO<sub>2</sub> 面内の相関長  $\xi$  はそれぞれ、

$$\kappa_{x=0.10} \sim 0.014 \text{ \AA}^{-1} \quad (\xi_{x=0.10} \sim 70 \text{ \AA})$$

$$\kappa_{x=0.13} \sim 0.011 \text{ \AA}^{-1} \quad (\xi_{x=0.13} \sim 90 \text{ \AA})$$

と見積もられ、 $\xi_{x=0.12} (> 200 \text{ \AA})$  よりも短くなっていることが分かった。更に、これらの磁気ピーク強度の温度変化の結果 (図 2.31) から、静的磁気相関の出現温度  $T^*$  は  $x = 0.10, 0.13$  両方においてほぼ同

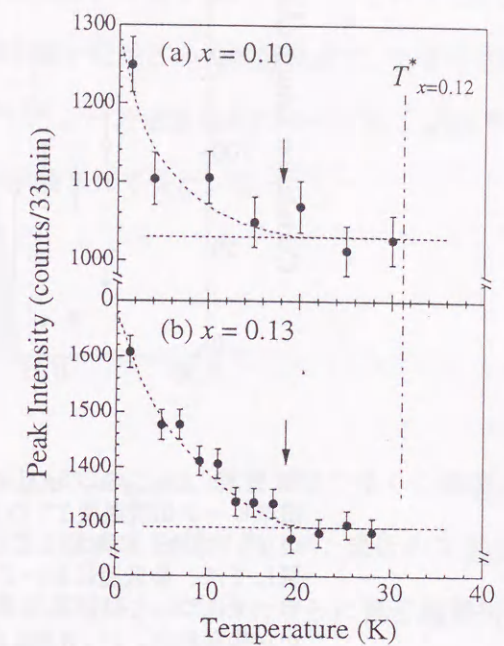


図 2.31:  $x = 0.10, 0.13$  の各々のピーク強度の温度変化。矢印は、バックグラウンドの強度 (点線) から見積もったピーク出現温度。温度変化の曲線は、guides to the eye。



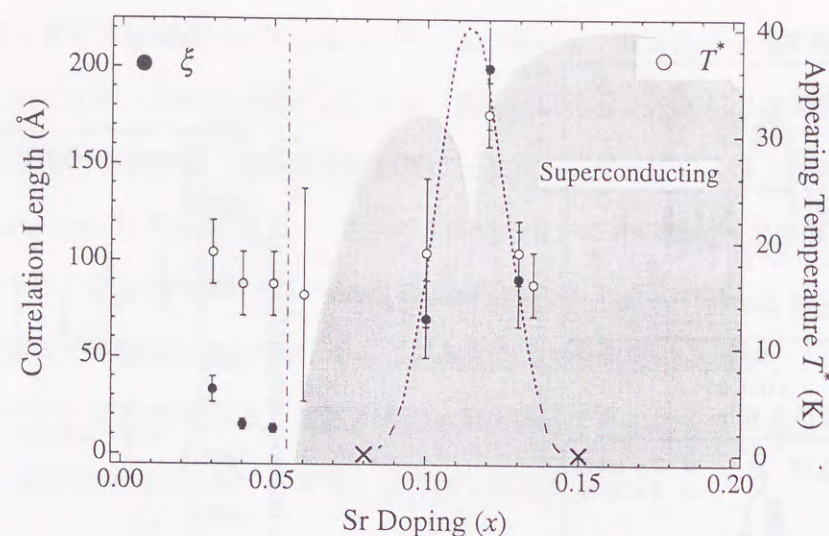


図 2.32:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  における  $\text{CuO}_2$  面内の静的磁気相関長  $\xi$ 、及び磁気ピーク出現温度  $T^*$  の Sr 濃度依存性。左の縦軸が  $\xi$  (黒丸) 右の縦軸が  $T^*$  (白丸) に対応している。× 印の組成 ( $x = 0.08$ <sup>89)</sup>,  $0.15$ <sup>66)</sup>) に関しては、最低温においてもシグナルが観測されなかった。 $x \leq 0.06$  のデータについては、脇本らの実験<sup>68, 69)</sup> で測定された準弾性散乱ピークから得られた。 $x \sim 0.055$  の一点鎖線を境にして左側 (絶縁体相) がコメンシユレートピーク、右側 (超伝導相) がインコメンシユレートピークのデータ。図中の灰色の領域は、超伝導状態になっていることを示している。

じ値を持ち、 $T^* = 19\text{K}$  程度になった。ピーク強度がかなり裾を引く形で減衰しているのと、データの精度がそれほど高くないため、 $T^*$  の見積りには大きな誤差が含まれているが、明らかに  $x = 0.12$  における出現温度 ( $T^* \sim 32\text{K}$ ) よりも低くなっていることが分かる。更に、 $x = 0.10, 0.13$  の  $T_c$  は各々  $28\text{K}$ ,  $36\text{K}$  であり、 $T^*$  と大きな差がある。

これまでに測定された  $x \leq 0.15$  における静的磁気相関の  $\xi$  及び  $T^*$  の結果をまとめると、図 2.32 の様になる。この図を見ると、スピングラス相  $0.03 \leq x \leq 0.06$  及び超伝導相 ( $0.06 \leq x < 0.15$ ) において、幅広い領域で (準) 弾性磁気ピークが有限の温度で存在している。従って、時間的に非常にゆっくりとしたスピン揺動も含めた (準) 静的な磁気相関は、 $x = 1/8$  付近における特徴的な現象なのではなく、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  のアンダードープ領域に共通した現象であると考えられる。しかしながら、 $\xi$ 、 $T^*$  は共に、ホール濃度  $x = 0.12$  付近で最大値を持ち、更にこの組成は、図中に示した超伝導転移温度 (灰色の領域) と比較すると、 $T_c$  の抑制が最大になる組成とほぼ一致する。この結果は、やはり静的磁気相関の発達と超伝導が競合関係にあることを強く示唆していると考えられる。 $0.03 \leq x \leq 0.06$  における準静的相関については、 $T^*$  の更に低温で出現するスピングラス転移と非常に強い相関関係があることが脇本らによって研究された<sup>90)</sup>。一方、超伝導相における静的相関は、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  の場合を除けば超伝導の抑制と非常に強い相関がある事が明らかになった。では、磁気相関の起源は一体何なのだろうか。

これまでの様々な  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  における元素 (Nd, Zn, Ni, Gd 等) 置換効果の研究から、置換効果による  $T_c$  の抑制はホール濃度が  $1/8$  の付近において最も強い<sup>91)–94)</sup> ということが確認されている。また、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ <sup>10, 51)</sup> や、幾つかの例を除いた殆どの元素置換系で、 $1/8$  付近において最も LTT 相が安定化することも明らかになっている<sup>44, 94)</sup>。一方磁気相関についても、 $\mu\text{SR}$ <sup>46, 95)</sup> や NMR<sup>47)</sup> による実験で磁気転移が発見され、その存在が示唆されてきた。従って、

1. 超伝導抑制
2. 低温正方晶 (LTT) 相
3. 静的磁気相関 (秩序)

の三つは密接に結び付いていると考えられる。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  においては、現在までの多くの構造に関する研究から、巨視的 (macroscopic) には LTT 相は存在しないと考えられてきたが、最近の X 線散乱実験によって<sup>96)</sup>、微視的 (microscopic) には存在し得る事が示唆されている。さらに電子線回折<sup>97)</sup> や STM の暗視野像解析<sup>98)</sup> の結果から、微視的な LTT 相が LTO 相の双晶ドメインの境界領域に存在し、 $x \sim 0.115$  においては LTT 相がドメイン内部に、局所的に泡状に広がるという結果が得られている。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  における静的相関の起源が、 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  のように、LTT 構造によるピン止め現象であるとする、静的相関は、局所的な LTT 領域にのみ存在するということになる。この可能性を評価するために、 $x = 0.12$  の試料を用いて、LTT 相あるいは *Pccn* 相に特有の  $(1\ 0\ 0)/(0\ 1\ 0)$  超格子反射の観測を中性子散乱で試みたが、多重反射によるものと思われる温度変化のないシグナルが観測された。このシグナルが本質的な反射であると仮定して、その反射強度から LTO 相における LTT 相の体積分率を見積もった結果、

$$R = \frac{V_{\text{LTT}}}{V_{\text{LTO}}} \times 100 \leq 1(\%)$$

という値が得られた。 $R = 100\%$  である  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  における磁気ピークの強度<sup>42)</sup> から推論した  $R = 1\%$  の場合の磁気ピーク強度は、 $x = 0.12$  において観測された強度よりも遥かに小さいと考えられる。従って、静的磁気相関が、局所的な LTT 領域にのみ存在すると考えると、この実験結果と大きく矛盾することが分かる。更に、LTT 相の  $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  は “Y-Shift” がないため、ピークの分布は正方晶の対称性を持つはずであるが、一方第 2.3.2 項で明らかになったように、 $x = 0.12$  におけるインコメンシユレートな磁気ピークは “Y-Shift” のために長方形を形成するように分布し、 $\vec{Q}_{\text{AF}} + \vec{q}$  で記述できるため、ピークの分布は  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  における磁気構造と同じ対称性、即ち斜方晶の対称性を持つと考えられる。このことから、静的相関が LTT 相を起源とする可能性は低いと評価できるであろう。



静的相関の起源として考えられるもう一つの可能性は、LTO 相から LTT 相へ向かう構造不安定性を示唆する、LTT 的な構造の“揺らぎ”の存在である。実際に、この可能性を示唆する間接的な実験結果が鈴木らによって得られている（図 1.20）<sup>48)</sup>。更に、最近の EXAFS<sup>99, 100)</sup> や PDF 解析<sup>101, 102)</sup> などの、局所構造を見る実験 probe を用いた研究では、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の LTO 構造は、 $10\text{\AA}$  程度の短距離相関的な LTT 構造の重ね合せである（LTOLS 構造）という報告がなされている。このような“揺らぎ”がピン止めを起こすと考えた場合、基本的な構造（長距離構造）は LTO 構造であるから、磁気ピーク分布が斜方晶の対称性を持つ可能性もある。そこで、この LTT 的な“揺らぎ”を直接観測するために  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の構造相転移に関係したソフトフォノンの測定を試みたが、その結果、議論については次章で記述する。

最後に、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の磁気構造について触れる。 $x = 0.00, 0.12, \text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  の結果から、この系の磁気構造が図 2.33 に示すような伝播ベクトル  $\vec{Q}_{AF}$ 、変調ベクトル  $\vec{q}_1, \vec{q}_2$  で記述できることが分かった。図 2.30(b) を見ると、 $x = 0.00, 0.12, \text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  だけでなく、 $x = 0.13$  にも同様の現象が現われていることが分かる。更に最近、脇本らによって、絶縁体相の  $x = 0.05$  において、 $(\pi, \pi)$  のコメンシュレート位置に加えて  $(\pi-\epsilon, \pi+\epsilon)$  のインコメンシュレートな位置（図 2.33 の黒丸）にも準弾性ピークが発見された<sup>68)</sup>。これらの実験結果から見積もられたインコメンシュラビリティ  $|\vec{q}_{1(2)}|$  (r.l.u.) 及び  $\theta_Y$  の値をまとめると、表 2.5 のようになった。 $|\vec{q}_{1(2)}|$  については、中性子非弾性散乱で観測されたインコメンシュレートなスピン揺動<sup>37)</sup>と同様に、ホール濃度  $x_{eff}$  とほぼ一致する。 $\theta_Y$  は、ホール濃度の増加と共に  $45^\circ$  から単調減少しているように見えるが、 $x_{eff} = 0.06, 0.10$  において  $\theta_Y$  が見積もられていない

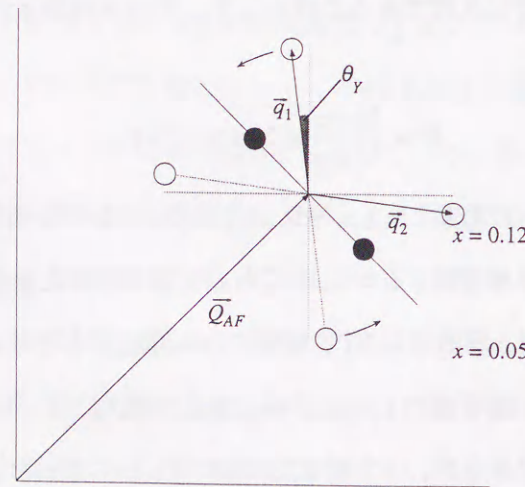


図 2.33:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の磁気構造を記述する逆格子空間のモデル。 $|\vec{q}_{1(2)}|$  はホール濃度、 $\theta_Y$  は orthorhombicity に依存すると考えている。図中黒丸は、 $x = 0.05$  において発見されたインコメンシュレート磁気ピークのピーク位置<sup>68)</sup>。

ホール濃度 $x_{eff}$	$ \vec{q}_{1(2)} $ (r.l.u.)	$\theta_Y$
0.00	0	—
0.05	$\sim 0.05$ <sup>68)</sup>	$\sim 45^\circ$
0.06	$\sim 0.06$ <sup>69)</sup>	?
0.10	$\sim 0.11$ <sup>70)</sup>	?
0.12	$\sim 0.12$	$\sim 3.2^\circ$
0.13	$\sim 0.12$ <sup>70)</sup>	$\sim 2.6^\circ$
$\sim 0.15^*$	$\sim 0.12$ <sup>71)</sup>	$\sim 2.4^\circ$

表 2.5:  $|\vec{q}_{1(2)}|$  (r.l.u.)、 $\theta_Y$  のホール濃度  $x_{eff} (\equiv x + 2\delta)$  依存性。<sup>\*</sup> は、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  のホール濃度。 $x = 0.06, 0.10$  の  $\theta_Y$  は、磁気ピーク位置の精密化が不十分なために見積もることができなかった。

こと、そして、 $x_{eff} \geq 0.12$  においては、逆格子軸の規定の際の誤差に  $\theta_Y$  が大きく依存し、その誤差を考慮すると有為な差がなくなってしまうことから、現状のデータの精度では結論は出ない。一方、脇本らの主張<sup>90)</sup>によれば、 $x = 0.06$  におけるインコメンシュレートピークはほぼ  $x = 0.12$  と同方向に分布し、 $x = 0.05 \rightarrow x = 0.06$  の絶縁体  $\rightarrow$  超伝導転移と同時に、磁気ピークの分布が約  $45^\circ$  回転すると推論している。事実、最近行われた平均場近似による二次元ハバードモデルの計算<sup>103, 104)</sup>によると、絶縁体相においては  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ <sup>106)</sup>、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ <sup>105)</sup> と同様な、斜め方向のストライプ (diagonal stripe) 構造を持ち、超伝導及び金属相では縦方向のストライプ (vertical stripe) 構造に一次転移するという結果が得られ、脇本らの主張を定性的には支持する結果が得られている。

本項では  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  における静的磁気相関の起源、そしてその磁気構造について議論してきたが、今の所、結論は出ていない。磁気相関の起源として現在最も有力な“ストライプモデル”についても、その決定的証拠となる  $2\vec{q}$  の電荷秩序ピークは、これまで  $x = 0.12$  において探索を続けてきたが、まだ見つかっていない。“Y-shift”を考慮に入れた広い逆格子空間、そして広い Sr 濃度領域において電荷秩序ピークの探索を続けていく必要がある。更に、磁気構造を決定するために、双晶ドメイン構造を正確に評価した上での磁気ピークの測定を系統的に行っていかなければならない。

#### 2.4.3 まとめ

本章の研究では、 $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$  ( $y = 0.00, 0.03$ ) について、高分解能三軸分光器を用いた中性子散乱実験を行なった。その結果、両方の組成で  $\text{CuO}_2$  面内の静的相関を示唆する磁気弾性ピークが観測され、 $x = 0.12$  の組成においては、Zn 置換によって静的な相関が抑制されることが分かった。 $x = 0.12$  については、磁気相関が  $\text{CuO}_2$  面内に長距離、且つ等方的に伸び、相関が超伝導転移温度  $T_c$  付



近から出現することが分かった。

更に、熱中性子を用いた実験では、装置条件を最適に選択した結果、磁気ピークの測定において  $S/N$  の大幅な向上に成功した。そしてこの条件を用いて  $x = 0.12$  の磁気弾性ピークの分布を正確に測定し、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  における磁気ピーク<sup>71)</sup>と同様に“Y-shift”の存在を確認した。得られた磁気ピークスペクトルについて、LTO 相における双晶ドメイン構造を正確に評価し、考慮に入れて解析を行なった結果、ピークの分布は、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  における反強磁性磁気 Bragg ピークの分布と同一の対称性を持つ事が分かった。 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  をはじめとした他のホール濃度領域における磁気ピークとの比較により、磁気構造  $\vec{Q}_{\text{eff}}$  は、伝播ベクトル  $\vec{Q}_{AF}$ 、及び変調ベクトル  $\vec{q}$  を用いて

$$\vec{Q}_{\text{eff}} = \vec{Q}_{AF} + \vec{q}(x_{\text{eff}}) \quad (2.11)$$

と記述が可能であることが分かった。

今後、式 2.11 中の  $\vec{q}(x_{\text{eff}})$  についてより精密な実験を行えば、実空間における磁気構造の解明に大きく貢献できる可能性があり、更に静的磁気相関の起源や超伝導との関係について、理解が急速に進む可能性がある。

## 第3章 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のソフトフォノン

本章では、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  におけるソフトフォノンの、中性子非弾性散乱の実験結果<sup>67)</sup>について述べる。まずはじめに、今回に実験で用いた試料 ( $x = 0.12, 0.18$ ) の調整とキャラクターゼーションについて述べる (第 3.1 節)。続いて、第 3.2 節で、非弾性散乱実験において高精度のフォノンスペクトラムを得るために用いた特殊な実験的手法について詳細に紹介し、実験結果及び解析の結果についても述べる。そして、李らによって報告された  $x = 0.15$  の結果<sup>60)</sup>との比較検討を行ない、前章の静的磁気相関研究の結果との関係について議論する (第 3.3 節)。最後に、本章のフォノン測定実験で得た結果のまとめを行う。

本章では前章と異なり、主に逆格子単位として LTO ( $Bmab$ ) 相における単位を用いる。前章の図 2.18 に示すように、菱形に変型した  $\text{CuO}_2$  格子の直交する対角線のうち、短軸が  $a$  軸、長軸が  $b$  軸に対応する。 $c$  軸 (面間方向) は HTT 相における定義と同じである。

### 3.1 試料準備、及び調整

中性子非弾性散乱実験に用いた試料は  $x = 0.12, 0.18$  の二つの組成である。 $x = 0.12$  の単結晶試料は、前章の静的磁気相関の観測に用いられた試料と同一の試料を使用した。従って  $x = 0.12$  試料の調整、キャラクターゼーションは、第 2.1 節で記述した通りである。また、 $x = 0.18$  試料は、李らによって行なわれたスピン揺動の測定<sup>38)</sup>に用いられた試料と同一の試料である。本節では彼らによって行なわれた  $x = 0.18$  の単結晶試料の調整、キャラクターゼーションについてのみ記述する。

$x = 0.18$  の単結晶は、 $x = 0.12$  試料と同様に、TSFZ 法により育成された。酸素量を化学当量値 4.0 にするために行なった熱処理も  $x = 0.12$  試料に行なった条件と全く同じである。単結晶の大きさは、 $\phi 6 \times 30\text{mm}^3 \sim 0.9\text{cc}$  程度で、中性子回折による  $\omega$ -スキャンの結果から、モザイク幅約  $0.4^\circ$  のシングルグレインになっていることが確認された。熱処理後の試料について磁化率の測定を行なった結果、図 3.1 に示すような結果が得られ、結晶全体が超伝導になっていることが確かめられた。超伝導転移温度は  $T_c = 36.5\text{K}$  と決定され、転移温度幅  $\Delta T_c$  は約  $3.5\text{K}$  と見積もられた。この二つの値は、第 2.1 節の図 2.2 中に示された文献値<sup>24)</sup>と良く一致する。更に常磁性磁化率の測定も行われ、磁化率が最大になる温



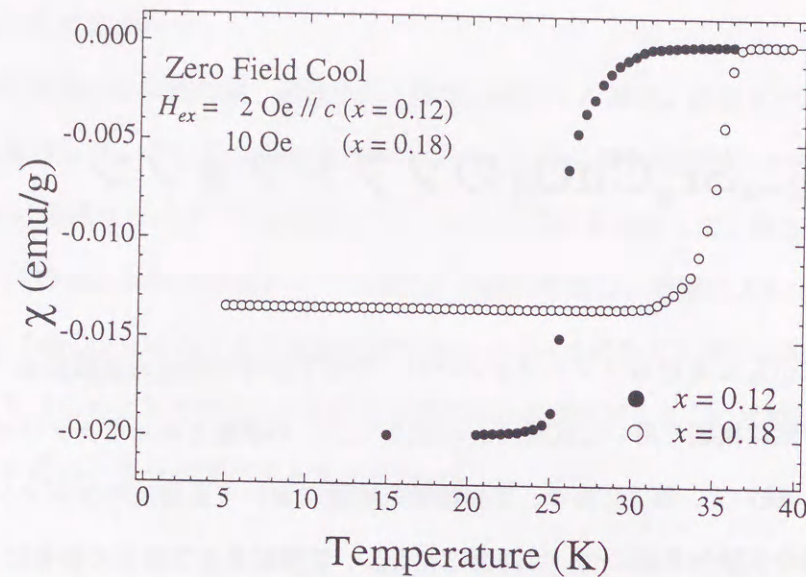


図 3.1:  $\text{La}_{1.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CuO}_4$  単結晶の超伝導による遮断効果。  $x = 0.12$  の結果も示してある。外磁場は  $H_{ex} = 10\text{Oe}$  である。

度  $T_{max}$  は約 200K という値が得られた。文献値<sup>17)</sup>によると、 $x = 0.18$  の  $T_{max}$  は約 220K であり、今回得られた値とほぼ一致することが分かった。LTO 相の超格子反射強度の温度変化を、中性子回折を用いて測定した。その結果、HTT→LTO 転移温度  $T_{s1}$  は 120K と決定され、この値も、図 2.4 中に示された文献値<sup>6, 38, 80)</sup>と良く一致した。

以上の結果から、 $x = 0.12, 0.18$  ともに精密な測定に耐えうる高品質な単結晶であると判断して、これらの試料を用いて中性子非弾性散乱を行なった。

### 3.2 フォノン測定 – 三軸分光器による中性子非弾性散乱

中性子非弾性散乱実験は、茨城県東海村の原子力研究所の改三号炉で実験を行なった。実験には原子炉のビームポート 6G に設置された三軸分光器 TOPAN を用いた。装置の概略は図 1.9 とほぼ同じである。実験条件は、表 3.1 に示す通りであり、モノクロメータ、アナライザには、前章の実験と同様に、

実験装置	$E_f$	コリメーション	$\Delta\omega$
TOPAN	14.1meV	B-60'-S-PG-60'-B	1.41meV

表 3.1: フォノン測定で用いた実験条件。散乱中性子エネルギー  $E_f$  を固定し、入射中性子エネルギーを変化させて実験を行なった ( $E_f$  モード)。 $\Delta\omega$  はこの実験条件下での  $Q = (3 \ 0 \ 2)_{LTO}$ ,  $\omega = 2\text{meV}$  におけるエネルギー分解能。その他の用語については、表 2.1 に記述してある。

PG(0 0 2) 反射を用いた。本研究では Z 点のフォノンを測定するため、測定に用いる逆格子ゾーン

は、 $[h \ 0 \ l]_{LTO} / [0 \ k \ l]_{LTO}$  ゾーンを用いた。フォノンの強度は、第 1.2.2 項で記述したように、散乱ベクトル  $Q$  の二乗に比例する。従って測定は、上記の実験条件で測定可能な Z 点のうち  $Q$  が最も大きい  $(3 \ 0 \ 2)_{LTO}$  の周りで行なった。なお、この逆格子ゾーンでは、前章のような双晶ドメインの区別がつかないため、Z 点フォノンの伝播ベクトル  $(3 \ 0 \ 2)_{LTO}$  と、もう一方の  $\Gamma$  点フォノンの伝播ベクトル  $(0 \ 3 \ 2)_{LTO}$  は同一の逆格子点上に観測されるため、注意が必要である。そして試料は、アルミセルの中に熱交換のための  $^4\text{He}$  ガスとともに封入され、冷却には、 $^4\text{He}$  ガス循環型冷凍器を用いた。試料の温度はアルミセルの底に取り付けられた Si ダイオードの測定値を用いた。

#### 3.2.1 実験条件の最適化 – Focusing と Defocusing

本研究では熱中性子源を用いてフォノンのスペクトルを測定した。しかし一方、李らによる  $x = 0.15$  の Z 点フォノンの測定<sup>60)</sup>は、冷中性子源を用いた中性子散乱による結果であった。前章でも触れたが、冷中性子源を用いた場合、エネルギー分解能は熱中性子源の場合と比べてはるかに良い。実際に、彼らの用いた実験条件における  $\Delta\omega$  と本研究での  $\Delta\omega$  を比較してみると、表 3.2 のようになり、冷中性子を

実験装置	$E_{f(i)}$	コリメーション	$\Delta\omega$
HER	6.35meV	Guide-B-Be-S-80'-80'	0.31meV
TOPAN	14.1meV	B-60'-S-PG-60'-B	1.41meV

表 3.2: 李らが用いた実験条件<sup>60)</sup>と、本研究で使用した実験条件の比較。 $\Delta\omega$  は、各々の観測されたフォノンスペクトルのピーク位置におけるエネルギー分解能。

用いた方が四倍以上分解能が良いことが分かる。李らの実験結果(図 1.26)から、 $T_c$  における異常は、もしあったとしてもその差が非常にわずかである可能性が強いことから、エネルギー分解能はできるだけ良くする必要がある。しかし、熱中性子を用いる場合にも利点はある。それは線源の強度が強いということと、分解能がある程度悪いために、フォノンのような比較的幅広いスペクトルの場合は、観測されるシグナルの強度が増大することである。これは、前章の鋭い磁気ピークの観測時に、分解能を出来るだけ上げたのと、丁度逆の作用である。この利点を生かし、且つ出来るだけ高精度なスペクトルの観測を試みる際には、通常、Focusing 条件を使用する。

中性子散乱における  $(Q, \omega)$  空間の分解能楕円体は、エネルギー軸に対してある大きさの傾きを持つ。図 3.2 に散乱ベクトル  $Q = (3 \ 0 \ 2)_{LTO}$  における、分解能楕円体の  $Q_\perp$ 、 $Q_\parallel$  方向への投影図を模式的に示す(図 3.2)。装置のコリメーション及び中性子のエネルギーや、測定する  $(Q, \omega)$  点によって、楕円体の形、大きさは変化するが、 $Q_\parallel$  方向への投影(図 3.2(a))における傾きの方向に関しては、実験



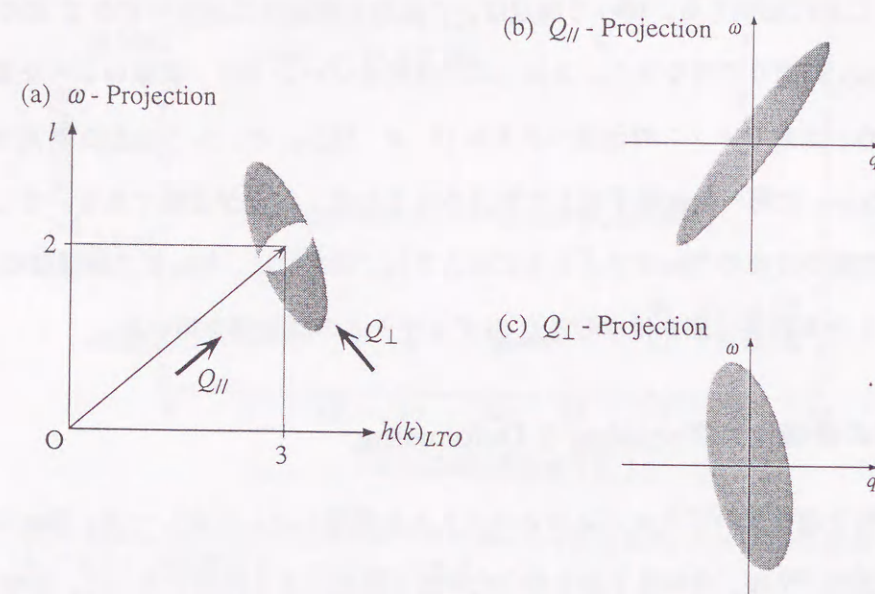


図 3.2: 実験装置の configuration が図 1.9 のようになっている場合の、散乱ベクトル  $Q = (3 \ 0 \ 2)_{LTO}$  における、分解能楕円体（灰色部分）の投影図を模式的に示した。(a) は  $\omega$  方向の投影図で、中央の白い領域は  $\omega = 0$  における  $Q$  分解能。(b)、(c) は各々  $Q_{||}$ 、 $Q_{\perp}$  方向への投影図。

装置の configuration に殆ど依存する。このような条件下で const- $Q$  スキャン（散乱ベクトル  $Q$  を一定にして遷移エネルギー  $\omega$  を変化させるスキャン）を行なった場合、フォノンの分散曲線に対して分解能楕円体は、図 3.3 に示すように動く。この時、 $q = -q'$  において、分散曲線の傾きと分解能楕円体の傾きが丁度逆（defocus）になるため、観測されるフォノンスペクトルは、図 3.3(a) の様に非常に幅広になり、強度も減少する。一方、反対側の  $q = +q'$  では、両者の傾きが良く一致（focus）するため、図 (b) の様に幅が狭く、しかも強度の強いピークスペクトラムが得られる。このように、フォノンの分散曲線が  $Q_0$  に対して対称であっても、測定する場所によって、観測されるスペクトルに大きな差が現われる。図 (a) における条件を Defocusing 条件、そして図 (b) における条件を Focusing 条件と呼ぶのである。更に、図 (b) の Focusing condition におけるスペクトルと、 $q = 0$ 、即ち  $Q = (3 \ 0 \ 2)_{LTO} (\equiv Q_0)$  におけるスペクトルを比較すると、やはり Focusing 条件におけるスペクトルのほうがシャープであり、高精度の測定が可能であると考えられる。従って、本研究では  $Q = Q_0$  のフォノンではなく、Focusing 条件を満たす  $Q = Q_0 + q$  のフォノンを測定することによって、熱中性子線を用いた高精度の測定を試みた。Focusing 条件を用いて、フォノンの温度変化を精度良く観測する場合、その分散曲線の傾きが温度に対して殆ど変化しないという条件が必要である。この条件を満足しない場合、温度によって Focusing 条件が変化してしまうため、本質的な温度変化に対する情報が失われてしまう可能性があるからである。し

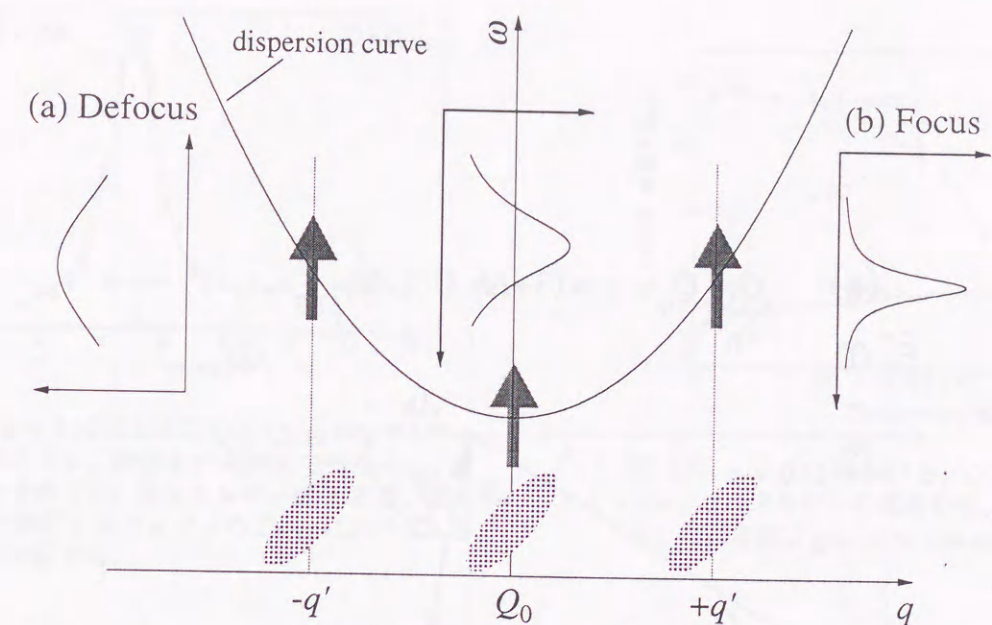


図 3.3:  $Q = (3 \ 0 \ 2)_{LTO} (\equiv Q_0)$  近傍のフォノン分散曲線と、 $q = 0, \pm q'$  における分解能楕円体（灰色部分）。各々の  $q$  で const- $Q$  スキャンを行うと、inset に示すようなスペクトルが得られる。(a) の場合を Defocusing 条件、(b) の場合を Focusing 条件と呼ぶ。

かし、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  においては、 $Q = Q_0$  近傍でなければ、ソフトフォノンの分散曲線の傾きは温度に対して殆ど変化しないという実験事実が得られている<sup>54)</sup> ため、詳細な議論に耐える測定結果が得られると考えた。

更に本研究では、分解能によるスペクトル線幅の増大を出来るだけ抑えるために、Focusing を最も効果的に起こす  $q = q_F$  の探索を行って、実験条件の最適化を計った。実験は、Focusing 条件をほぼ満たすと考えられる領域において、幾つかの  $q$  において const- $Q$  スキャンを行ってスペクトルの線幅を比較し、最も狭い線幅を与える  $q$  を  $q_F$  と決定するというものである。その結果をまとめると図 3.4 のようになった。図 3.2(b) の分解能楕円体の傾きから、図 3.4(a) 中の点線で区切られた①～④の四つの領域のうち、領域④が Focusing 条件をほぼ満たしていると考えられる。そこで、領域④における  $Q = Q_0 + |q|$  の円弧上の点（白丸）で、const- $Q$  スキャンを行ってスペクトルの線幅を比較した結果、(a) で定義された  $\theta$  にして、約  $40^\circ$  付近で最小値を持つことが分かった。従って、この点を、Focusing が最も効果的に作用する点と考えて、 $q_F$  と決定した。ここで、 $|q|$  は、Thurston らによって測定された  $Q$ （図 1.24）付近の値を用いた。そして  $x = 0.12, 0.18$  について、上記の方法を用いて  $q_F$  を決定した結果、各々の散乱ベクトルは

$$Q_{0.12} = (3.09 \ 0 \ 1.88)_{LTO} \quad (x = 0.12)$$

$$Q_{0.18} = (3.10 \ 0 \ 1.96)_{LTO} \quad (x = 0.18)$$



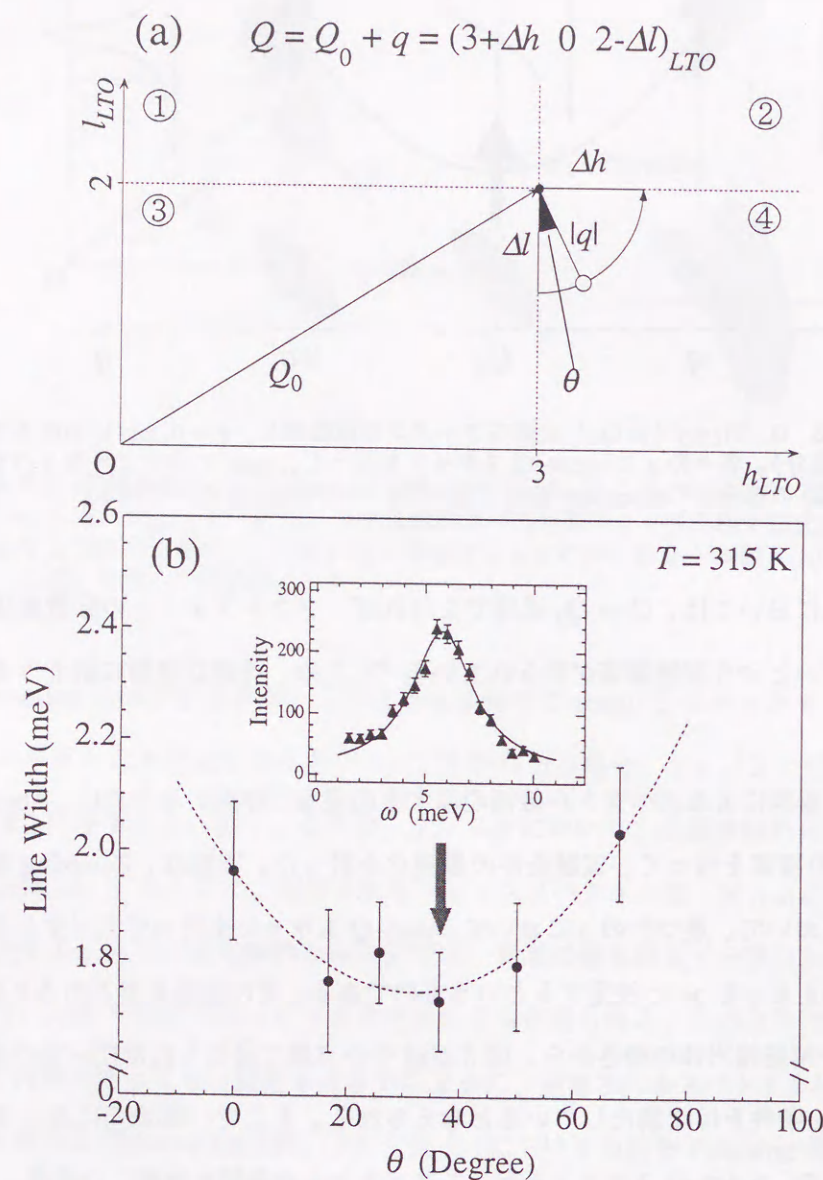


図 3.4:  $T = 315\text{K}$  で行なわれた  $q_F$  の探索結果。図 (b) は、(a) の白丸の点において行なった const- $Q$  スキャンから線幅を求め、 $\theta$  に対してプロットした結果。(b) の inset は、決定された  $q = q_F$  における  $X$  点フォノンスペクトル。測定は、 $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  単結晶を用いて行なわれた。

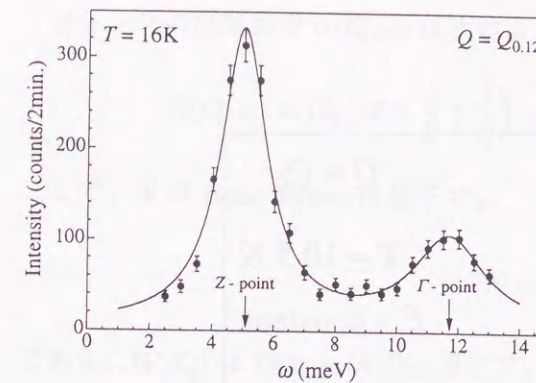


図 3.5:  $x = 0.12$  における  $Q = Q_{0.12}$  のソフトフォノンスペクトル。測定は  $T = 16\text{K}$  で行なった。二つのピークのうち、低エネルギー側が  $Z$  点、高エネルギー側が  $\Gamma$  点フォノンの  $Q_{0.12}$  におけるエネルギーに対応する。

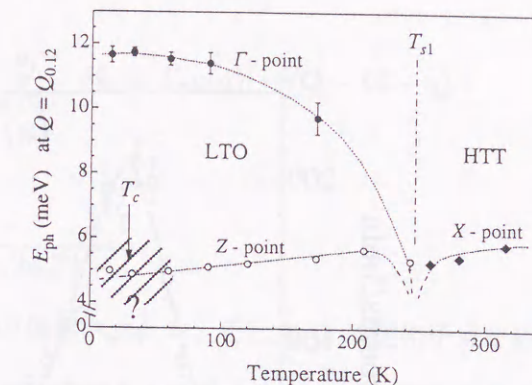


図 3.6:  $x = 0.12$  における、 $Q = Q_{0.12}$  のソフトフォノンエネルギーの温度変化、 $T_c$ 、 $T_{s1}$  も図中に示した。点線は guides to the eye。

となり、最適な実験条件を決定することができた。

$x = 0.12$  について、 $Q = Q_{0.12}$  における const- $Q$  スキャンを行なった結果、図 3.5 のような明瞭なフォノンピークが観測された。図中の二つのピークは、 $Z$  点、 $\Gamma$  点フォノンの  $Q = Q_{0.12}$  におけるエネルギーに対応している。このスペクトルを広い温度領域で測定したところ、各々のフォノンエネルギーの温度変化は図 3.6 のようになり、LTO 相における  $Z$  点及び  $\Gamma$  点、そして HTT 相における縮退した  $X$  点フォノンのエネルギーの温度依存性 (図 1.23) を非常に良く再現することが分かった。従って、図 3.5 の低エネルギー側のフォノンピークは、 $Z$  点のフォノンの振る舞いを良く反映すると考えられる。そこで、 $x = 0.12, 0.18$  における、このフォノンピークの  $T_c$  近傍での精密な測定を行なった。

### 3.2.2 実験結果、解析

まず、図 3.7 に、 $x = 0.12, 0.18$  の、散乱ベクトル  $Q = Q_{0.12, 0.18}$  における const- $Q$  スキャンの結果を示す。測定は、各々最低温で行なったものである。参考として、 $E_i = \text{一定}$  の条件下で測定された、 $Q = Q_0$ 、即ち  $Z$  点フォノンのスペクトルも示した。 $x = 0.12, 0.18$  の両方において、 $S/N$  の良い明瞭なフォノンピークが観測された。図中に、ピーク位置における装置分解能の大きさを示したが、これを見ると、分解能の幅に比べて線幅の観測値が十分に広いため、装置分解能を畳み込んだ真のスペクトル線幅の解析 (Deconvolution 解析) が十分に行なえる。そこで、フォノンスペクトラムについての温度変化を詳細に測定し、得られたスペクトルに対して、装置分解能を畳み込んだフォノンの散乱関数  $S(Q, \omega)$  で fitting を行ない、フォノンエネルギー  $E_{ph}$ 、及び線幅  $\Gamma_{ph}$  の温度変化を求めようと試みた。



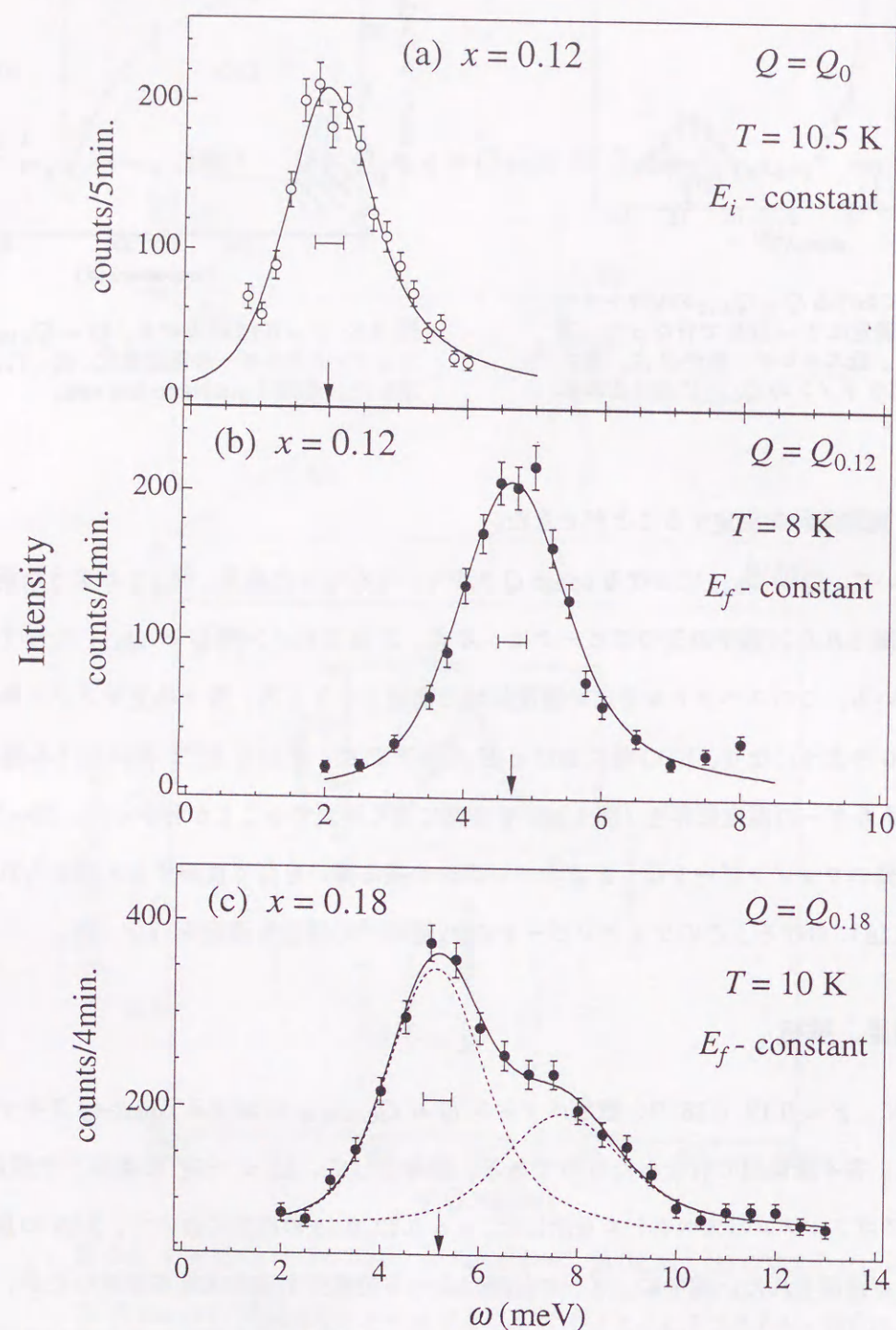


図 3.7:  $T \sim 10\text{K}$  における、 $x = 0.12, 0.18$  のソフトフォノンのスペクトル。(a) は、 $Z$  点フォノンのスペクトル。(b)、(c) は各々、 $x = 0.12, x = 0.18$  のフォノンスペクトル。(c) における高エネルギー側のピークは、図 3.5 と同様、 $\Gamma$  点フォノンに対応する。各図中央にピーク位置における装置分解能の幅を示す。

フォノンの散乱関数  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  は次のように表わせる。

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = C_0 \left( N + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right) \cdot e^{-2W(\mathbf{Q})} \cdot \frac{|\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}|^2}{\hbar E_{\text{ph}}(\mathbf{q})} \cdot \delta[\omega \pm E_{\text{ph}}(\mathbf{q})] \cdot \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G} - \mathbf{q}) \quad (3.1)$$

ここで、 $N$  は Bose-Einstein 因子で、

$$N = \frac{1}{\exp\{\hbar E_{\text{ph}}(\mathbf{q})/k_B T\} - 1}$$

である。 $W(\mathbf{Q})$  は Debye-Waller 因子で、 $\mathbf{e}$  はフォノンの偏極ベクトル、そして  $\mathbf{G}$  は逆格子点を表わしている。図 3.7(b), (c) のスキャンは、散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  が一定であるから、 $\mathbf{Q}$  のみに依存する項は省略できる。そして中性子がエネルギーを失ってフォノンを生成する過程を観測している。以上のことを考慮に入れると式 3.1 は簡単な形

$$S(\mathbf{Q}, \omega) \propto (N + 1) \cdot \frac{1}{1 + \left[ \frac{\omega - E_{\text{ph}}}{\Gamma_{\text{ph}}} \right]^2} \quad (3.2)$$

$$= \frac{A}{1 - e^{-\frac{\omega}{k_B T}}} \cdot \frac{1}{1 + \left[ \frac{\omega - E_{\text{ph}}}{\Gamma_{\text{ph}}} \right]^2} \quad (3.3)$$

に変形できる。ここで、式 3.1 中の  $\delta$  関数は、減衰因子を  $\Gamma_{\text{ph}}$  とした Lorentzian 関数で近似した。

図 3.7(b), (c) の実線は、式 3.3 を用いた Deconvolution 解析による fitting の結果であり、観測データを非常に良く再現していることが分かる。解析から求められたフォノンエネルギー  $E_{\text{ph}}$  の温度変化は図 3.8 のようになった。比較として、李らによる  $x = 0.15$  の結果<sup>60)</sup> も示す。 $x = 0.15$  の結果と比較すると、 $x = 0.18$  については同様に  $T_c$  以下でソフト化が停止しているのに対し、 $x = 0.12$  では一度ソフト化が停止したが、再び低温でソフト化する傾向が見られた。これは、 $x = 0.12$  において、LTT 相への構造相転移に向かう構造の不安定性（構造揺らぎ）が、超伝導状態においても増大している事を示唆している。

続いて  $x = 0.12$  のフォノンの線幅  $\Gamma_{\text{ph}}$  の温度変化を、 $x = 0.00, 0.15$  で得られた結果<sup>60)</sup> と合わせて図 3.9 に示す。この結果を見ると、超伝導を示さない  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  では  $\Gamma_{\text{ph}}$  が単調減少しているのに対して、 $x = 0.12, 0.15$  では、減少してきた線幅が、 $T = 40\text{K}$  付近でその傾向が止まり、殆ど温度依存性を示さなくなることが分かり、この振る舞いが、超伝導と何らかの関係を持っていることが示唆される。フォノンのエネルギー幅  $\Gamma_{\text{ph}}$  は、フォノンの寿命  $\tau_{\text{ph}}$  の逆数に対応する量である。従って、 $x = 0.12, 0.15$  においては、温度が下がるに従って伸びてきたフォノンの寿命が、 $40\text{K}$  以下でその伸びが抑制されていることを意味する。 $x = 0.18$  の  $\Gamma_{\text{ph}}$  については、図 3.7 (c) のスペクトルから分かるように、二つのフォノンピークが接近しすぎているために解析誤差が大きくなり、上述の議論に耐えうるデータを得ることができなかった。



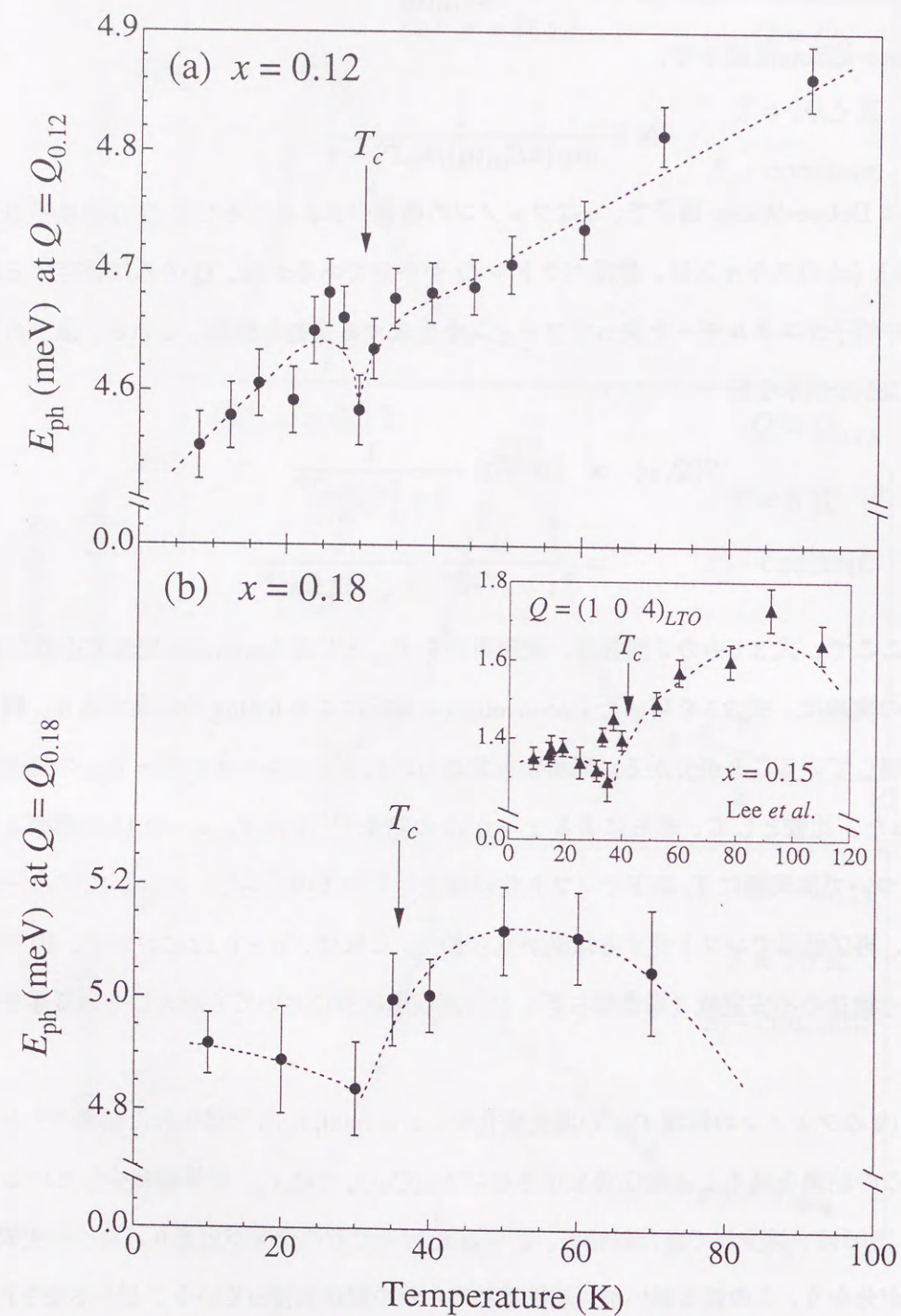


図 3.8:  $x = 0.12, 0.18$  の  $E_{\text{ph}}$  の温度変化を、各々(a)、(b)に示す。(b)のinsetには、李らによって測定された  $x = 0.15$  の Z 点フォノンエネルギーの温度変化が示されている。各図中の点線は guide to the eye。

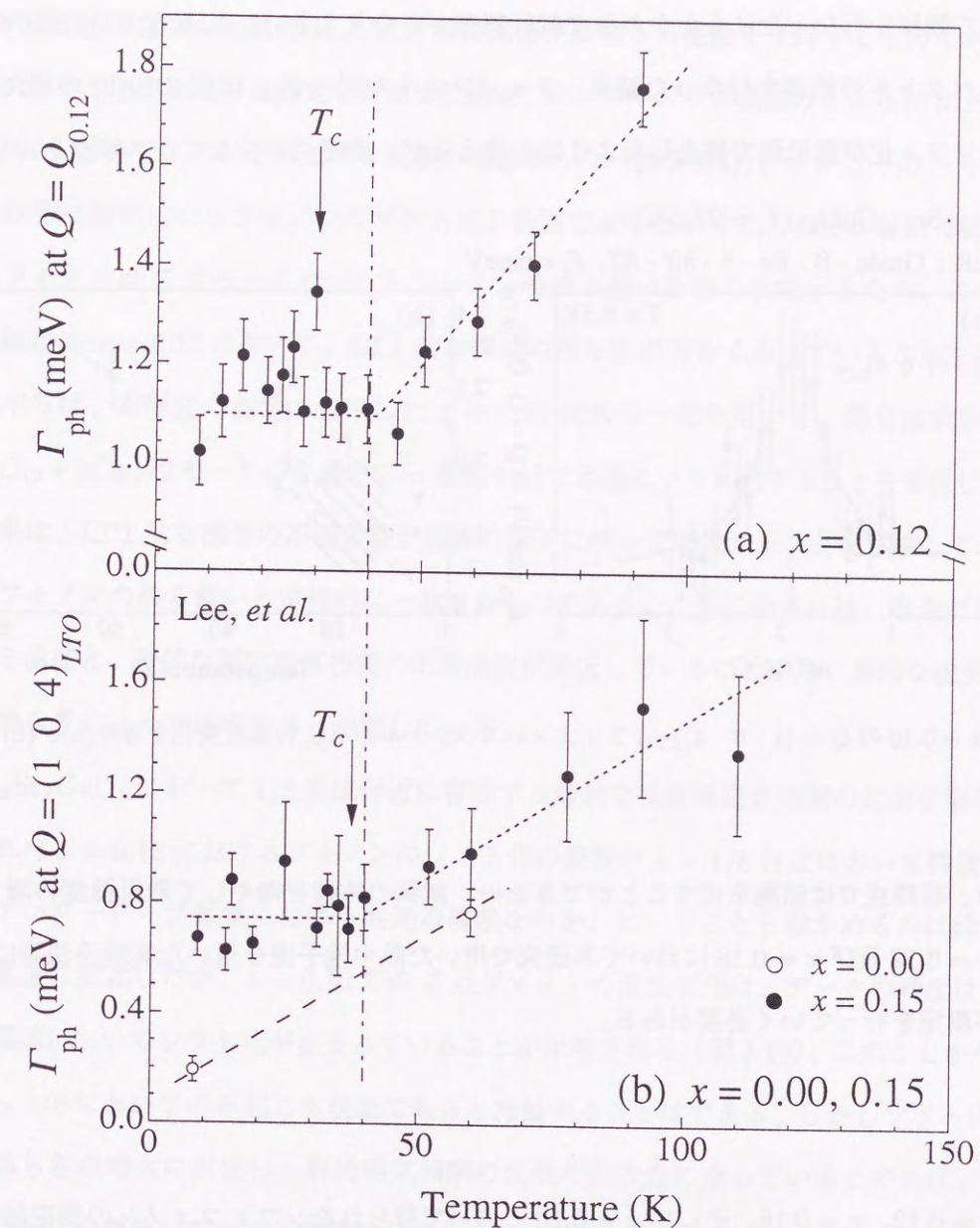


図 3.9:  $x = 0.12$  及び  $x = 0.00, 0.15$  におけるフォノンの線幅  $\Gamma_{\text{ph}}$  の温度変化。(a) は  $x = 0.12$  の、(b) は  $x = 0.00$  (白丸) と  $x = 0.15$  (黒丸) の結果を示している。



最後に、冷中性子源を用いた  $x = 0.10$  における  $(1\ 0\ 4)_{LTO}$  フォノンの測定の preliminary な実験結果について記述する。実験条件は入射中性子エネルギーが  $E_i = 6\text{meV}$  であることを除けば、李らによって行なわれた  $x = 0.15$  のフォノン測定における実験条件と全く同じである。図 3.10 にフォノンスペクトルと、 $E_{ph}$  の温度変化を示す。図 3.10(a) のスペクトルは、 $T = 4.5\text{K}$  において測定点一点について、一時間かけて観測を行なったにもかかわらず統計誤差がかなり大きい。 $4.5\text{K} \leq T \leq 60\text{K}$  の三点について、このスペクトルの観測を行なった結果、フォノンエネルギー  $E_{ph}$  は図 3.10(b) の様になった。 $Z$  点フォノンのソフト化が最低温で停止したようにも見えるが、測定点が少なく、スペクトルの統計誤

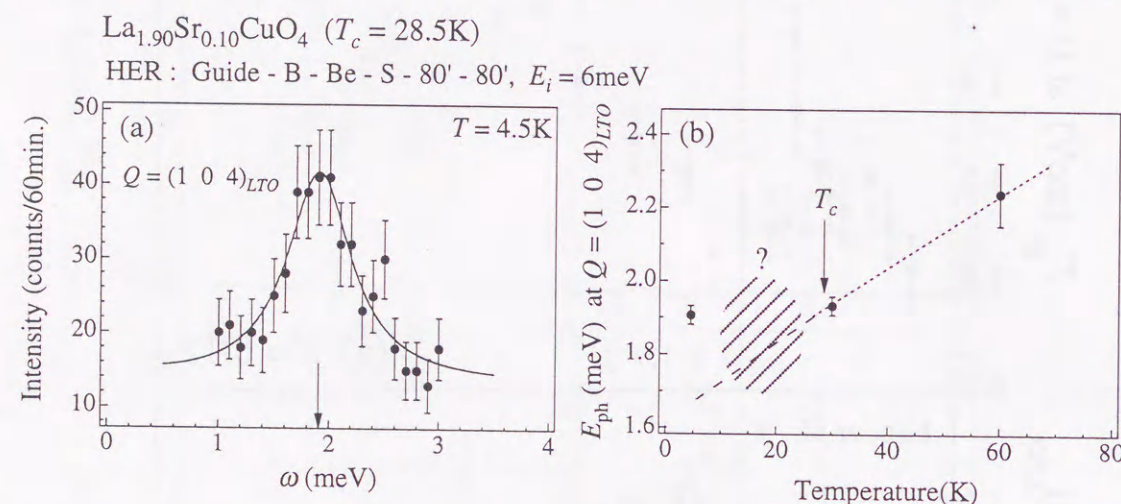


図 3.10:  $x = 0.10$  の  $Q = (1\ 0\ 4)_{LTO}$  フォノンのスペクトルと  $E_{ph}$  の温度変化を各々(a)、(b)に示す。

差が大きいため、現時点では結論を出すことができない。試料の体積を増やして散乱強度の増大を図るか、あるいは  $x = 0.12$  及び  $x = 0.18$  において本研究で用いた熱中性子源を用いた実験手法等によって、更に精度の高い測定を行っていく必要がある。

### 3.3 考察

本節では、 $x = 0.12$ 、 $x = 0.18$ 、そして  $x = 0.10$  において得られたソフトフォノンの測定結果について、他の Sr 濃度における研究結果と比較して考察を行う。

第 1.4 節で記述したように、構造相転移と超伝導の競合を示唆する結果は、多くの高温超伝導体や、A15 化合物で発見され、特に A15 化合物における立方晶から正方晶へのマルテンサイト変態と BCS 超伝導の競合は片岡モデル<sup>63, 63)</sup>によって良く説明されている。李らは、 $x = 0.15$  において  $Z$  点フォノンのソフト化が止まった理由として、片岡モデルの立場から、常伝導状態で構造相転移を起こして LTT 相

で超伝導に転移するよりも、LTO 相の状態を超伝導に転移したほうが利得エネルギーが大きくなるからであると推論した<sup>60)</sup>。La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> の理論計算による結果<sup>65)</sup>では、LTO 相から LTT 相への構造相転移によってフェルミ面付近のバンドが分裂し、 $D(E_F)$  が下がるという結果が得られている(図 1.27)。超伝導に転移した際に、フェルミ面近傍の電子状態密度  $D(E_F)$  が大きいほど、その結果得られるエネルギーの利得は大きく、La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> の計算結果は李らの推論を支持するものである。

本研究でソフトフォノンの測定を行なった結果、オーバードープ領域の  $x = 0.18$  においても、 $x = 0.15$  と同様に  $T_c$  近傍でソフト化が止まる現象が確認された(図 3.8(a))。しかしその一方で  $x = 0.12$  では、超伝導状態に転移してもフォノンのソフト化が低温で続くということが分かった(図 3.8(b))。今回測定したフォノンは  $Z$  点モードのソフトフォノンの振る舞いを強く反映するため、このフォノンのソフト化の継続は  $x = 0.12$  において、LTT 的な構造の揺らぎが大きくなっていることを示唆している。事実、鈴木らは、本研究の測定で使用した  $x = 0.12$  試料の一部を用いて、超音波実験を行なった結果、 $(C_{11} + C_{12} + 2C_{66})/2$  モードの音速が  $T = 40\text{K}$  付近で急速にソフト化することを発見した<sup>48)</sup>(図 1.20)。この結果は、LTT 的な構造の不安定性が温度の低下に伴って増大することを示唆しており、本研究で得られたフォノンの振る舞いと定性的に一致するものであった。更に鈴木らは、音速が急激にソフト化しはじめる温度と、静的な面内磁気相関の出現温度が接近していることから、静的な磁気相関は LTT 的な構造の揺らぎによって出現すると主張している。

La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> において  $1/8$  組成付近に存在する静的な長距離磁気相関の起源を解明する上で、今回発見された  $x = 0.12$  におけるフォノンのソフト化の継続が  $x \sim 1/8$  付近において特徴的な現象なのか、或いはアンダードープ領域における共通の現象なのか、ということを確認するのは非常に重要である。前節の最後に記述したが、 $x = 0.10$  での  $Z$  点フォノンの温度変化は、データの精度は不十分であるが、超伝導領域においてソフト化が止まっていることが示唆される(図 3.10)。このことから、ソフト化の継続は  $x \sim 1/8$  においてのみ起こる現象であると推論することはできる。しかしソフト化の継続が、LTT 的な構造揺らぎの増大に対応し、静的磁気相関の出現の引き金になっているとすれば、 $x = 0.10$  においてもソフト化の継続が存在する可能性がある。なぜなら、前章で記述した通り、 $x = 0.10$  においても静的な磁気相関が存在するからである。いずれにしても、 $x = 0.10$  の結果については今後更に精度の良い測定を行なった上で結論を出す必要がある。これは、 $x = 0.12$  及び  $x = 0.18$  についても同様であり、 $x = 0.15$  の場合と同様に高分解能の装置条件で  $Z$  点のフォノンを測定し、系統的な研究を行っていくことが必要である。

$x = 0.15$  における、 $Z$  点フォノンのエネルギーと超伝導の相関、即ち構造相転移と超伝導の相関関係



は、A15 化合物において観測される現象と良く似ていることから、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  においても片岡モデルが適用できる可能性が示唆された。しかしその一方、Z 点フォノンの線幅の温度変化は、A15 化合物や、その他の BCS 超伝導体の振る舞いと大きく異なり、 $T_c$  近傍でピークの尖鋭化が止まるという結果が得られた (図 3.9(b))。  $x = 0.15$  の Z 点フォノンのエネルギーは約 1.4 meV であり、BCS 理論から計算される  $x = 0.15$  の場合の超伝導ギャップの大きさ ( $2\Delta = 3.5k_B T_c \sim 11.5$  meV) よりもはるかに小さい。このような場合、A15 や Nb などの BCS 超伝導体では  $T_c$  以下でフォノンの線幅は小さくなる<sup>109, 110)</sup>。何故なら、フォノンのエネルギーが超伝導ギャップのエネルギーよりも小さい場合、フォノンのエネルギーよりもクーパー対の結合エネルギーの方が大きいため電子-格子散乱によるエネルギー交換がなくなり、フォノンの寿命が伸びるためである。Shapiro らによって観測された、BCS 超伝導体 Nb のフォノンの線幅の温度変化<sup>110)</sup> を図 3.11 に示す。図中 inset の (A), (B) のエネルギーを持つフォノンの線幅

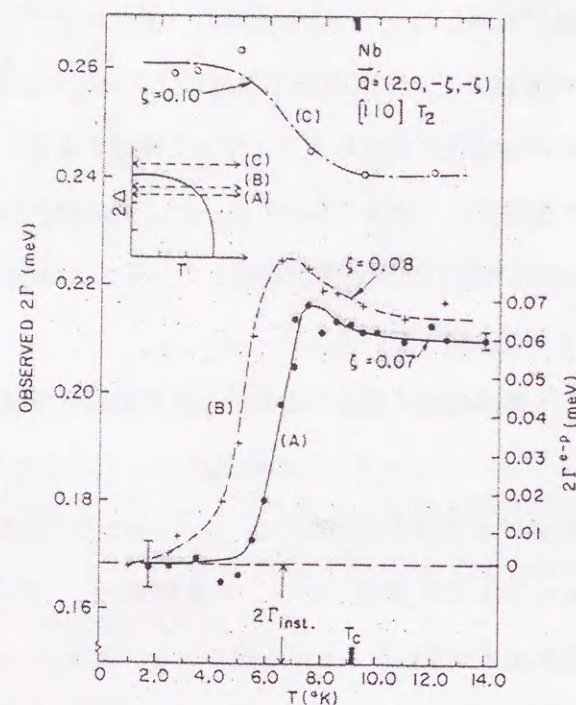


図 3.11: BCS 超伝導体 Nb のフォノンの線幅の温度変化。超伝導ギャップ  $2\Delta$  よりもエネルギーの小さいフォノン (A), (B) はギャップが開くと同時に線幅が急激に減少する。

が、超伝導ギャップが開くと同時に急速に減少するのに対し、(C) のフォノンはギャップのエネルギーよりもほんの少し大きいため、線幅は増大する。この増大は、超伝導ギャップ直上の電子密度が  $T_c$  以下で高くなるために、フォノンが電子の散乱をより多く受けることに起因している。 $x = 0.15$  において発見された線幅の温度依存性は、A15 化合物や Nb の結果と比較すると、全く反対の振る舞いであった。こ

の結果は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  が BCS 超伝導ではないことを示す直接的な証拠であると考えられる。

$x = 0.15$  で確認された、線幅の異常な振る舞いは、本研究で  $x = 0.12$  においても観測された (図 3.9(a))。しかし、線幅  $\Gamma_{ph}$  の尖鋭化が止まる温度は約 40K 付近であり、 $x = 0.12$  の  $T_c$  ( $= 31\text{K}$ ) と一致しなかった。図 3.9 の  $x = 0.12, 0.15$  の両方の結果を比較してみると、 $\Gamma_{ph}$  の尖鋭化は、 $T_c$  の異なる両方の組成で、ほぼ同じ温度で止まってしまうことが分かった。この現象が、超伝導を示さない  $x = 0.00$  において見られないことから、 $x = 0.12$  及び  $0.15$  の  $\Gamma_{ph}$  の振る舞いは、超伝導と何らかの相関があることが強く示唆される。李らは、 $x = 0.15$  と  $x = 0.00$  の結果を比較して、 $\Gamma_{ph}$  は図 3.12 に示す三つの成分に分解できるのではないかと推論した。つまり、超伝導を示さない  $x = 0.00$  の線幅が、非調和振動

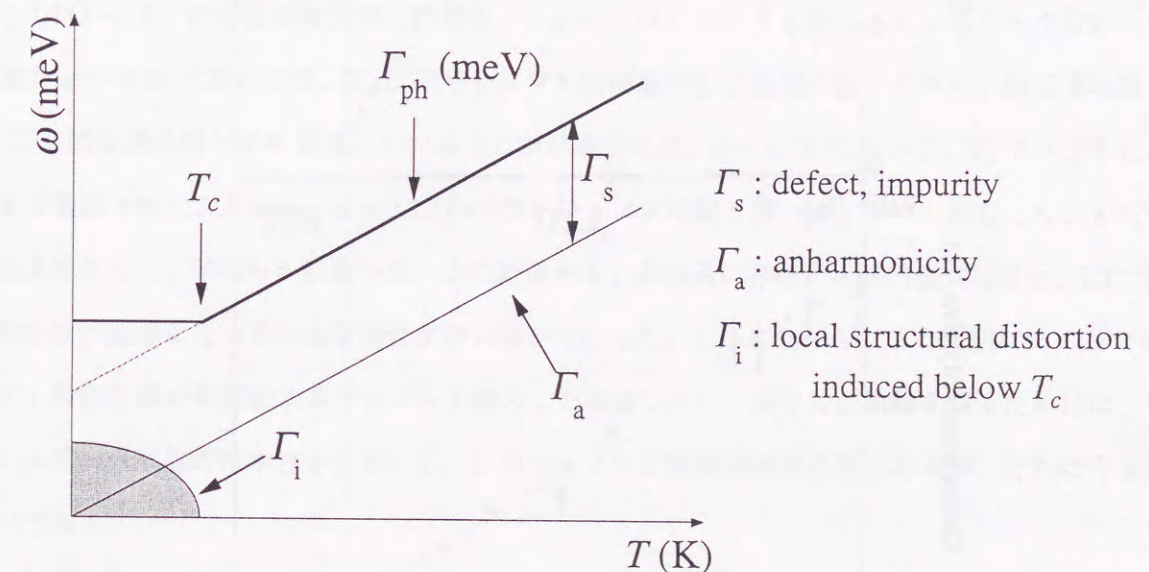


図 3.12: 線幅  $\Gamma_{ph}$  の成分を、欠陥や不純物成分 ( $\Gamma_s$ )、非調和振動 ( $\Gamma_a$ )、 $T_c$  以下での局所構造歪み ( $\Gamma_i$ ) の三つの成分に分解した図<sup>38)</sup>。

の減少によって低温で小さくなるのに対して、 $x = 0.15$  では、超伝導の出現によって起こる局所的な格子歪みがフォノンの寿命を短くし、低温で線幅を増大させるのではないかと、という主張である。事実、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  の PDF 解析の結果によれば、 $\text{CuO}_2$  面内にあった酸素原子が  $T_c$  以下で面外に移動し、局所的に異なる構造になることが示されて<sup>111)</sup> おり、李らの主張と矛盾しない。しかし、本研究で得た  $x = 0.12$  の結果は、 $T_c$  の上の温度から既に  $\Gamma_{ph}$  の尖鋭化は止まっており、 $T_c$  以下での格子歪みが原因だとすると、この現象は説明できない。むしろ、尖鋭化の止まる温度 ( $\equiv T_d$ ) が超伝導相のホール濃度に依存せず、“この系の  $T_c$  の最大値に一致する”、ということが重要なのではないだろうか。熱膨張係数の測定<sup>112, 113)</sup> によれば、 $T = 37\text{K}$  付近に熱膨張係数の異常が発見され、異常を示す温度がホール濃度に依存せず一定値になることも確認されている。現在の所、尖鋭化の止まる原因は明らかになって



おらず、他の Sr 濃度についても測定を行って、その依存性を詳細に調べていく必要がある。

最後に、これまで  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  において測定された Z 点フォノンの最低温のエネルギー ( $\equiv E_{\min}$ ) を Sr 濃度に対してプロットすると、図 3.13(a) のようになった。Z 点フォノンのエネルギーが 0 になる

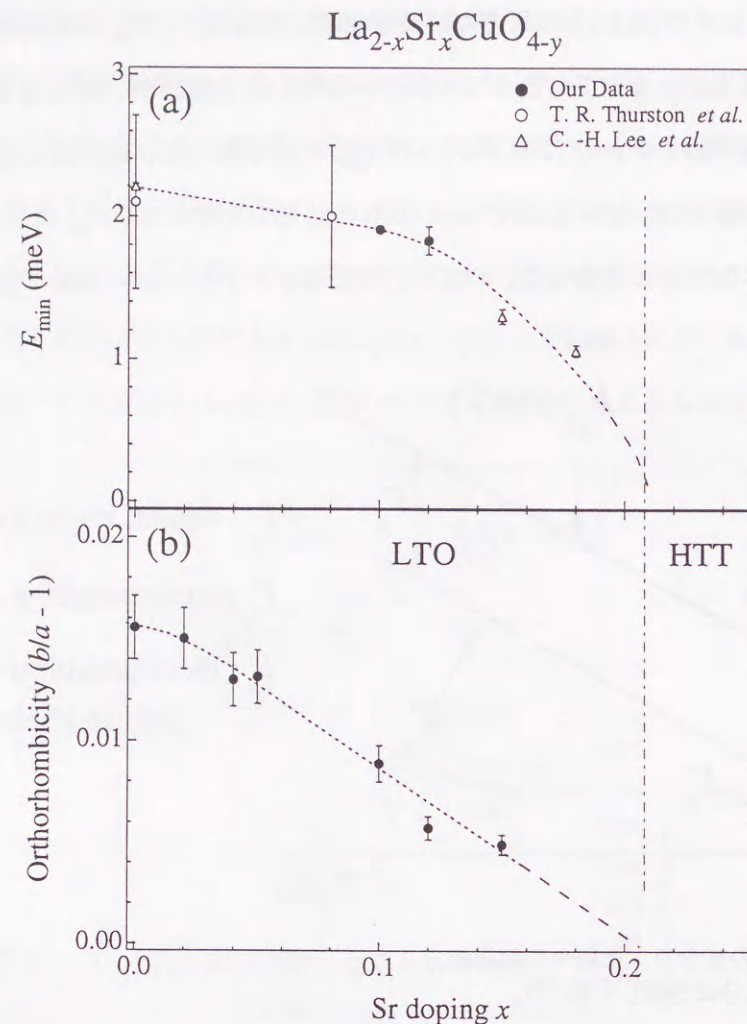


図 3.13: 最低温 ( $< 10\text{K}$ ) における (a); Z 点フォノンのエネルギー ( $\equiv E_{\min}$ ) と、(b); Orthorhombicity ( $\equiv b/a - 1$ ) の Sr 濃度依存性。  $x > 0.21$  では HTT 相  $\rightarrow$  LTO 相の構造相転移は起こらない。

(凍結する) ことは、LTO 相から LTT 相への構造相転移が起こることを意味する。前述のように、今回の研究において、 $x = 0.12$  ではフォノンのソフト化の停止が起こらずに、LTT 的な構造揺らぎが低温に向かって進んでいることが示唆された。しかし図 3.13(a) を見ると、 $E_{\min}$  は  $x = 0.12$  においてなにも特別な変化は起こさず、LTO 相と HTT 相の境界である  $T = 0\text{K}$ ,  $x \sim 0.21$  に向かって単調減少していることが分かった。最低温におけるエネルギーだけに着目することが重要なことであるかどうか、現在のところは結論を出せないが、図 3.13(b) を見ると分かるように LTO 相における歪みの大きさ (orthorhombicity) の組成依存性と振る舞いが良く似ている。いずれにしても、ソフトフォノン、特に LTT 的な構造不安定

性を示唆する Z 点フォノンの研究は、線幅の異常な振る舞いも含めてまだまだ情報不足であり、更に高精度な実験を系統的に行なって、超伝導との相関を明らかにすることは非常に重要である。

### 3.4 まとめ

本研究において、 $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  及び  $\text{La}_{1.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CuO}_4$  について、熱中性子源を用いたこの系の構造相転移に強く関連したソフトフォノンの測定を行なった。最適な Focusing 条件を探索し、実験に用いることによって、エネルギー分解能の悪い熱中性子を用いた実験でも精度の高いデータが得られた。その結果、 $x = 0.18$  において、 $x = 0.15$  と同様に、 $T_c$  付近でのフォノンのソフト化の停止が確認され、超伝導と LTO  $\rightarrow$  LTT の構造不安定性との競合が、 $x = 0.18$  においても起こっていることが分かった。その一方で  $x = 0.12$  においては、 $T_c$  以下でもソフト化が進行し、温度の低下に伴い、超伝導状態においても LTT 的な構造揺らぎが発達していることが示唆された。 $x = 0.10$  において、 $T_c$  でソフト化が止まる傾向が観測されたことから、 $x = 0.12$  のソフトフォノンの振る舞いは、ホール濃度  $x \sim 1/8$  付近で特有な現象であることが明らかになった。この結果から、この系に存在する静的磁気相関は、LTT 的な構造不安定性が起源となっている可能性が強い事が分かった。しかしながら、この実験はあくまでも Z 点フォノンの振る舞いを反映するフォノン測定した実験であり、決定的な結果を得るためには、やはり高エネルギー分解能の冷中性子を用いた、Z 点フォノンの直接観測が必須であるが、それは今後の課題の一つである。

一方フォノンの線幅  $\Gamma_{\text{ph}}$  に関しては  $x = 0.12$  についてのみ、装置分解能の deconvolution 解析によって見積もられ、その結果、線幅の尖鋭化が止まることが、 $x = 0.15$  と同様に確認されたが、その温度  $T_d$  は  $x = 0.15$  の場合と異なり  $T_c$  と一致せず、むしろ  $x = 0.15$  の  $T_d$  とほぼ一致し、更にこの系の  $T_c$  の最大値とも一致している事が分かった。

以上の結果から、熱中性子を用いた実験であっても、Focusing 条件の最適化によって、フォノンエネルギーについてもある程度の実験精度は得られることが確かめられた。そして、線幅の結果については十分な精度を得ることが出来、今後、この方法を用いて他の Sr 濃度の試料について測定を行なえば、線幅の振る舞いに関してはかなりの理解が進む可能性があると考えられる。



## 第4章 全体の総括と今後の展望

本研究では、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  における超伝導抑制現象について、静的磁気相関と、構造的不安定性という二つの面からのアプローチを行なった。

### $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ の磁気秩序

まず、冷中性子源を用いた高分解能三軸分光器により、 $y = 0.00, 0.03$  の試料において中性子散乱実験を行い、磁気ピークの、できるだけ純粋な弾性散乱成分の検出を試みた。その結果、両方の組成についてインコメンシュレートな位置に明瞭な磁気ピークが観測され、分解能の deconvolution 解析によって、静的磁気相関の相関長は  $\xi_{0.00} > 200\text{\AA}$ 、 $\xi_{0.03} \sim 77\text{\AA}$  と見積もられた。更に磁気相関の出現温度  $T^*$  は  $T_{0.00}^* > T_{0.03}^*$  となったことから、この組成における Zn 置換は、動的成分のピン止めの効果よりも、磁気相関を抑制する効果を持つことが分かった。また  $y = 0.00$  に関しては、磁気相関が、超伝導転移温度  $T_c$  付近から出現していることが分かった。更に、 $y = 0.00$  の磁気ピークについては、その二次元スペクトルが詳細に測定され、静的磁気相関が  $\text{CuO}_2$  面内に等方的に広がり、 $200\text{\AA}$  以上の長距離の相関を持っていることが分かった。一方、面間の相関については、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  の結果<sup>71)</sup> から、非常に短距離であることが確認され、二次元性の強い相関になっていることが示唆された。

続いて、熱中性子源を用いた  $y = 0.00$  磁気ピークの測定を行った。その際、このピークの尖鋭さを考慮し、コリメーションを絞って測定を行った結果、冷中性子による測定結果に比べて大幅に  $S/N$  が向上した。この条件を用いてインコメンシュレート磁気ピークの位置を正確に求めた結果、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  の磁気ピークと同様に、四つのピーク位置が長方形を形成するようにシフトしていることが分かった。このピークの分布は、 $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  で観測されている正方形の分布パターンと異なることから、 $x = 0.12$  の静的磁気相関が、局所的に存在する LTT 相にのみ存在するという可能性は低いことが明らかになった。

この磁気ピークについて、LTO 相における双晶の構造ドメインを考慮にいれた解析を行った結果、磁気ピークが単一の構造ドメインから来ていることが分かった。更に、 $x = 0.12$ 、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  における磁気ピークの分布が、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の、三次元反強磁性磁気 Bragg ピークの消滅則を満たす。その結果、

$x = 0.12$  及び  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  におけるスピンの向きは  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  と同様にほぼ LTO 相の  $b$  軸方向を向いていることが分かった。この結果は、超伝導領域においても、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  と同様に、スピンと  $\text{CuO}_6$  八面体の傾きとの間に強い相関があることを示唆する重要な結果である。そして他のホール濃度領域における磁気ピーク観測結果<sup>68)-70)</sup> を合わせて考慮した結果、 $\vec{Q}_x$  は、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の反強磁性伝播ベクトル  $\vec{Q}_{AF}$ 、及び変調ベクトル  $\vec{q}$  を用いれば、この系の静的な磁気構造は

$$\vec{Q}_x = \vec{Q}_{AF} + \vec{q}(x) \quad (4.1)$$

で記述が可能であることが分かった。今後は、広い Sr 領域にわたって、双晶ドメイン構造を正確に評価した上での磁気ピークの観測を行い、できるだけ正確に  $\vec{q}(x)$  を決定し、スピン間の相互作用と  $\vec{q}(x)$  の相関関係について明らかにしていく。

アンダードープ領域で発見されている（準）静的な磁気相関について、相関長  $\xi$  及び出現温度  $T^*$  を比較した結果、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  の結果を除けば二つの値はともに、 $x \sim 1/8$  で最大値を持つことが分かり、超伝導の抑制と静的磁気相関が競合していることが示唆された。しかし、高い  $T_c$ 、 $T^*$  を持つ  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  を含めた総合的な理解はまだ進んでいない。

$x = 0.12$  に関して、消衰効果の補正を行った核散乱強度を用いて  $\text{Cu}^{2+}$  モーメントの見積りを行った結果、 $\mu = (0.07 \pm 0.01)\mu_B/\text{Cu}^{2+}$  と見積もられた。この結果は、 $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  において見積もられた<sup>42)</sup> 値  $0.1\mu_B/\text{Cu}^{2+}$  とほぼ一致し、NMR や  $\mu\text{SR}$  において見積もられた値とそれほど大きな違いはなかった。

### $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のソフトフォノンの研究

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の  $x = 0.12, 0.18$  について、この系の LTO 相から LTT 相への構造相転移に強く関連したソフトフォノンの測定を行なった。測定には、エネルギー分解能の悪い熱中性子源を用いたが、最適な Focusing 条件の下で実験を行った結果、 $x = 0.15$  の結果<sup>60)</sup> との比較に十分耐え得るデータを取ることに成功した。その結果、 $x = 0.18$  において、 $x = 0.15$  と同様に、 $T_c$  付近でのフォノンのソフト化の停止が確認され、超伝導と、LTO→LTT の構造不安定性との競合が、 $x = 0.18$  においても起こっていることが分かった。その一方で、 $x = 0.12$  においては、 $T_c$  以下でもソフト化が進行し、温度の低下とともに LTT 的な構造揺らぎが発達していることが示唆された。 $x = 0.10$  においてもソフト化の停止が観測されたことから、 $x = 0.12$  のフォノンの振る舞いが、アンダードープ領域全般に共通している現象なのではなく、 $x \sim 1/8$  において特徴的な現象である事が明らかになった。この結果から、 $x \sim 1/8$  における静的磁気相関の発達と、LTT 的な構造不安定性の発達は、非常に密接な関係にあることが明らかに



なった。

一方フォノンの線幅  $\Gamma_{ph}$  に関しては、 $x = 0.12$  についてのみ装置分解能の deconvolution 解析によって見積もられ、その結果、線幅の尖鋭化が止まることが、 $x = 0.15$  と同様に確認されたが、その温度  $T_d$  は  $x = 0.15$  の場合と異なり  $T_c$  と一致せず、むしろ  $x = 0.15$  の  $T_d$  とほぼ一致することが分かった。更に、 $T_d$  が  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の  $T_c$  の最大値にほぼ一致することから、 $T_d$  がこの系の  $T_c$  の最高値を決めている可能性があることが明らかになった。

#### 今後の展望

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  における静的な磁気相関と超伝導の共存、競合の問題を解決するためには、磁気構造の決定 ( $\vec{q}(x)$ )、及びその Sr 濃度依存性について、明らかにしていく必要がある。そして、磁気モーメントの大きさに関しても、更に見積りの精度を上げて、その Sr 濃度に対する変化を系統的に調べることは重要であると思われる。更に、静的磁気相関の起源として有力な“ストライプモデル”が  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  にも適用できるのか。その是非を問うためにも、電荷秩序による格子歪みのピークを探索することは重要である。電荷秩序ピークに関して、これまでは限られた領域の探索しか行なっていなかったもので、今後は、広い逆格子空間内で丹念に探索を行なっていきたいと考えている。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の研究においては、LTO 相の双晶ドメインの存在が常に問題となり、実験結果の解析、解釈を困難にしている。そこで、単軸方向に圧力をかけて構造ドメインを単一にして、磁気ピークの測定を試みる。単一ドメインにすることができれば、 $\text{CuO}_2$  面内で LTO 相の  $a$ 、 $b$  軸を区別することが出来るため、より高精度なデータを得ることができ、解析の精度も上がるであろう。また、この条件下でのスピン揺動の観測を行えば、静的磁気相関とスピン揺動が  $(Q, \omega)$  空間でどのようにつながっているのか、そして  $x = 0.15, 0.18$  発見されたスピングャップ<sup>38)</sup> とどのような相関があるのか、ということが明らかにできる可能性がある。また、 $\text{CuO}_2$  面間に圧力をかけると超伝導の抑制が減少するという報告もなされている。従って、 $c$  軸方向の圧力化における磁気ピークの観測は、静的相関と超伝導の共存関係について、その理解が飛躍的に進む可能性があり、非常に重要な実験であると考えられる。

$x \sim 1/8$  における超伝導の抑制と静的磁気相関の発達には強い相関があることが明らかになったが、それが必要且つ十分な条件であるかどうかはまだ分かっていない。La-214 系物質に限らず、その他の高温超伝導体においても  $1/8$  における超伝導の抑制が確認されており、そのような系でも静的磁気相関の探索を行なって、静的相関が、高温超伝導体の  $1/8$  領域で共通な現象なのかどうか、ということを明らかにしていく。

本研究で得られたソフトフォノンの振る舞いは、 $x = 1/8$  近傍で、LTT 的な構造不安定性が増大していることを示唆しているが、まだ決定的な結果ではない。やはり、 $x = 0.15$  と同様に、高エネルギー分解能の下で、 $Z$  点フォノンの直接観測を行なう必要がある。更に、もし、LTT 的な構造不安定性が静的磁気相関の起源であるとする、高い  $T^*$  を持つ  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  についても LTT の構造不安定性が存在している可能性がある。その一方で  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  は高い  $T_c$  を持ち、且つ  $T^* \sim T_c$  という結果も得られており、過剰酸素系におけるソフトフォノンが  $T_c$  近傍でどのように振る舞うのか、非常に興味がある。また、フォノンの線幅の振る舞いについても、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の超伝導組成領域において  $T_d$  がどのようにホール濃度に依存しているのか、ということも明らかにしていきたいと考えている。



## 参考文献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.* **64**, 189 (1986).
- 2) C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, M. S. Hybertsen, E. B. Stechel, W. M. C. Foulkes, M. Shluter, S. -W. Cheong, A. S. Cooper, L. W. Rupp Jr., B. Batlogg, Y. L. Soo, Z. H. Ming, A. Krol, and Y. H. Kao, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 104 (1991).
- 3) B. J. Sternlieb, G. M. Luke, Y. J. Uemura, T. M. Riseman, J. H. Brewer, P. M. Gehring, K. Yamada, Y. Hidaka, T. Murakami, T. R. Thurston, and R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. B* **41**, 8866 (1990).
- 4) D. R. Harshman, G. Aeppli, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, J. P. Remeika, E. J. Ansaldo, T. M. Riseman, D. L. Williams, D. R. Noakes, B. Ellman, and T. F. Rosenbaum, *Phys. Rev. B* **38**, 852 (1988).
- 5) K. Kumagai, I. Watanabe, H. Aoki, Y. Nakamura, T. Kimura, Y. Nakamichi, and H. Nakajima, *Physica B* **148**, 480 (1987).
- 6) B. Keimer, N. Belk, R. J. Birgeneau, A. Cassanho, C. Y. Chen, M. Greven, M. A. Kastner, A. Aharony, Y. Endoh, R. W. Erwin, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **46**, 14034 (1992).
- 7) F. C. Chou, N. Belk, M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, and A. Aharony, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2204 (1995).
- 8) 伊藤英雄: 応用物理, **58**, 744 (1989).
- 9) R. M. Hazen: In *Physical Properties of High-Temperature Superconductors* edited by D. M. Ginsberg, Word Scientific, Singapore vol.2, 121 (1990).
- 10) J. D. Axe, A. H. Moudden, D. Hohlwein, D. E. Cox, K. M. Mohanty, A. R. Moodenbaugh, and Y. Xu, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2751 (1989).
- 11) P. Ganguly and C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **53**, 193 (1984).
- 12) K. K. Singh, P. Ganguly, and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **53**, 254 (1984).
- 13) H. Matsumoto, M. Sasaki, and M. Tachiki, *Phys. Rev. B* **43**, 3687 (1990).
- 14) S. Sugai, S. Shamoto, and M. Sato, *Phys. Rev. B* **38**, 6436 (1988).
- 15) G. Aeppli, S. M. Hayden, H. A. Mook, Z. Fisk, S. -W. Cheong, D. Rytz, J. P. Remeika, G. P. Espinoza, and A. S. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2052 (1989).
- 16) X. -L. Wang, C. Stassis, D. C. Johnston, T. C. Leung, J. Ye, B. N. Harmon, G. H. Lander, A. J. Schultz, C. -K. Loong, and J. M. Honig, *Phys. Rev. B* **45**, 5645 (1992).
- 17) T. Nakano, M. Oda, C. Manabe, N. Momono, Y. Miura, and M. Ido, *Phys. Rev. B* **49**, 16000 (1994).
- 18) A. Auerbach and D. P. Arovas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 617 (1988).
- 19) Y. Okabe and M. Kikuchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 4351 (1988).
- 20) P. W. Anderson, *Science* **235**, 1196 (1987).
- 21) Y. Nakamura and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **47**, 8369 (1993).
- 22) M. Gurvitch, *Physica B* **135**, 276 (1985).
- 23) M. Gurvitch and A. T. Fiory, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1337 (1987).
- 24) H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **40**, 2254 (1989).
- 25) G. L. Squires: *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Cambridge University Press (1978).
- 26) S. W. Lovsey: *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, vol.1&2, Oxford University Press (1984).
- 27) W. Marshall and S. W. Lovsey: *Theory of Thermal Neutron Scattering*, Oxford University Press (1971).



- 28) R. A. Cowley, G. Shirane, R. J. Birgeneau, and H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. B* **15**, 4292 (1977).
- 29) M. J. Cooper and R. Nathans, *Acta Cryst.* **23**, 357 (1967).
- 30) R. J. Birgeneau, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, M. A. Kastner, P. J. Picone, T. R. Thurston, G. Shirane, Y. Endoh, M. Sato, K. Yamada, Y. Hidaka, M. Oda, Y. Enomoto, M. Suzuki, and T. Murakami, *Phys. Rev. B* **38**, 6614 (1988).
- 31) G. Shirane, R. J. Birgeneau, Y. Endoh, P. M. Gehring, M. A. Kastner, K. Kitazawa, H. Kojima, I. Tanaka, T. R. Thurston, and K. Yamada, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 330 (1989).
- 32) S. -W. Cheong, G. Aeppli, T. E. Mason, H. A. Mook, S. M. Hayden, P. C. Canfield, Z. Fisk, K. N. Klausen, and J. L. Martinez, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1791 (1991).
- 33) T. E. Mason, G. Aeppli, S. M. Hayden, A. P. Ramirez, and H. A. Mook, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 919 (1993).
- 34) M. Matsuda, K. Yamada, Y. Endoh, T. R. Thurston, G. Shirane, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, I. Tanaka, and H. Kojima, *Phys. Rev. B* **49**, 6958 (1994).
- 35) K. Yamada, S. Wakimoto, G. Shirane, C. H. Lee, M. A. Kastner, S. Hosoya, M. Greven, Y. Endoh, and R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1626 (1995).
- 36) K. Yamada, Y. Endoh, C. H. Lee, S. Wakimoto, M. Arai, K. Ubukata, M. Fujita, S. Hosoya, and S. M. Bennington, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 2742 (1995).
- 37) K. Yamada, C. H. Lee, K. Kurahashi, J. Wada, S. Wakimoto, S. Ueki, H. Kimura, Y. Endoh, S. Hosoya, G. Shirane, R. J. Birgeneau, M. Greven, M. A. Kastner, and Y. J. Kim, *Phys. Rev. B* **57**, 6165 (1998).
- 38) 李哲虎: 平成八年度博士論文 東北大学 (1997).
- 39) T. Tanamoto, H. Kohono, and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2739 (1994).
- 40) J. P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 125 (1992).
- 41) J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida, *Nature (London)* **375**, 561 (1995).

- 42) J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, Y. Nakamura, S. Uchida, and B. Nachumi, *Phys. Rev. B* **54**, 7489 (1996).
- 43) J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, A. R. Moodenbaugh, Y. Nakamura, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 338 (1997).
- 44) M. K. Crawford, R. L. Harlow, E. M. McCarron, W. E. Farneth, J. D. Axe, H. Chou, and Q. Huang, *Phys. Rev. B* **44**, 7749 (1991).
- 45) K. Hirota, K. Yamada, I. Tanaka, and H. Kojima, *Physica B* 241-243, 817 (1998).
- 46) K. Kumagai, K. Kawano, I. Watanabe, K. Nishiyama, and K. Nagamine, *J. Supercond.* **7**, 63 (1994).
- 47) T. Goto, S. Kazama, K. Miyagawa, and T. Fukase, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3494 (1994).
- 48) T. Suzuki, T. Goto, K. Chiba, T. Shinoda, T. Fukase, H. Kimura, K. Yamada, M. Ohashi, and Y. Yamaguchi, *Phys. Rev. B* **57**, R3229 (1998).
- 49) N. Pyka, W. Reichardt, L. Pintschovious, G. Engel, J. Rossat-Mignod, and J. Y. Henry, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1457 (1993).
- 50) H. Harashina, K. Kodama, S. Shamoto, M. Sato, K. Kakurai, and M. Nishi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 1462 (1995).
- 51) A. R. Moodenbaugh, Youwen Xu, M. Suenaga, T. J. Follerts, and R. N. Shelton, *Phys. Rev. B* **38**, 4596 (1988).
- 52) B. Büchner, M. Breuer, A. Freimuth, and A. P. Kampf, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1841 (1994).
- 53) M. Braden, O. Hoffels, W. Schnelle, B. Büchner, G. Heger, B. Hennion, I. Tanaka, and H. Kojima, *Phys. Rev. B* **47**, 12288 (1993).
- 54) R. J. Birgeneau, C. Y. Chen, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, M. A. Kastner, C. J. Peters, P. J. Picone, T. Thio, T. R. Thurston, H. L. Tuller, J. D. Axe, P. Böni, and G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1329 (1987).



- 55) P. Böni, J. D. Axe, G. Shirane, R. J. Birgeneau, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, M. A. Kastner, C. J. Peters, P. J. Picone, and T. R. Thurston, *Phys. Rev. B* **38**, 185 (1988).
- 56) P. Böni, J. D. Axe, G. Shirane, R. J. Birgeneau, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, M. A. Kastner, P. J. Picone, T. R. Thurston, M. Sato, and S. Shamoto, *Physica B* **156-157**, 902 (1989).
- 57) T. R. Thurston, R. J. Birgeneau, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, M. A. Kastner, P. J. Picone, N. W. Preyer, J. D. Axe, P. Böni, G. Shirane, M. Sato, K. Fukuda, and S. Shamoto, *Phys. Rev. B* **39**, 4327 (1989).
- 58) M. Braden, W. Schnelle, W. Schwarz, N. Pyka, G. Heher, Z. Fisk, K. Gamayunov, I. Tanaka, and H. Kojima, *Z. Phys. B* **94**, 29 (1994).
- 59) C. H. Lee, N. Kaneko, S. Hosoya, K. Kurahashi, S. Wakimoto, K. Yamada, and Y. Endoh, *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 891 (1998).
- 60) C. H. Lee, K. Yamada, M. Arai, S. Wakimoto, S. Hosoya, and Y. Endoh, *Physica C* **257**, 264 (1996).
- 61) M. Nohara, T. Suzuki, Y. Maeno, and T. Fujita, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3447 (1993).
- 62) T. Suzuki, M. Nohara, Y. Maeno, T. Fujita, I. Tanaka, and H. Kojima, *J. Supercond.* **7**, 419 (1994).
- 63) M. Kataoka, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 2939 (1986).
- 64) M. Kataoka and N. Toyota, *Phase Transit.* **8**, 157 (1987).
- 65) W. E. Pickett, R. E. Cohen, and H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 228 (1991).
- 66) H. Kimura, K. Hirota, H. Matsushita, K. Yamada, Y. Endoh, S. -H. Lee, C. F. Majkrzak, R. Erwin, G. Shirane, M. Greven, Y. S. Lee, M. A. Kastner, and R. J. Birgeneau, Submitted to *Phys. Rev. B*.
- 67) H. Kimura, H. Matsushita, K. Hirota, K. Yamada, Y. Endoh, G. Shirane, Y. S. Lee, M. A. Kastner, and R. J. Birgeneau, To be published in *J. Phys. Chem. Solids*.

- 68) S. Wakimoto, R. J. Birgeneau, Y. Endoh, P. M. Gehring, K. Hirota, M. A. Kastner, S. -H. Lee, Y. S. Lee, G. Shirane, S. Ueki, and K. Yamada, Submitted to *Phys. Rev. Lett.*
- 69) S. Wakimoto, K. Yamada, S. Ueki, G. Shirane, Y. S. Lee, S. -H. Lee, M. A. Kastner, K. Hirota, P. M. Gehring, Y. Endoh, and R. J. Birgeneau, To be published in *J. Phys. Chem. Solids*.
- 70) H. Matsushita, H. Kimura, M. Fujita, K. Yamada, K. Hirota, and Y. Endoh, To be published in *J. Phys. Chem. Solids*.
- 71) Y. S. Lee *et al.*, Unpublished; Private Communications.
- 72) W. G. Pfann: *Zone Melting* 2nd Edition, John Wiley & Sons (1966).
- 73) H. Kojima, and I. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys* **7**, 76 (1992).
- 74) I. Tanaka, and H. Kojima, *Nature* **337**, 21 (1989).
- 75) I. Tanaka, K. Yamane, and H. Kojima, *J. Cryst. Growth* **96**, 711 (1989).
- 76) K. Oka, M. J. V. Menken, Z. Tarnauski, A. A. Menovsky, A. M. Moe, T. S. Han, H. Unoki, T. Ito, Y. Ohashi, *J. Cryst. Growth* **137**, 479 (1994).
- 77) A. M. Balbashev, D. A. Shulyatev, G. Kh. Panova, M. N. Khlopkin, N. A. Chernoplekov, A. A. Shikov, and A. V. Suetin, *Physica C* **256**, 371 (1996).
- 78) S. Hosoya, C. H. Lee, S. Wakimoto, K. Yamada and Y. Endoh, *Physica C* **235-240**, 547 (1994).
- 79) E. Takayama-Muromachi and D. E. Rice, *Physica C* **177**, 195 (1991).
- 80) H. Takagi, R. J. Cava, M. Merezio, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr. P. Bordet, and D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3777 (1992).
- 81) D. Vaknin, S. K. Sinha, D. E. Moncton, D. C. Johnston, J. Newsam, C. R. Safinya, and H. King, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2802 (1987).
- 82) 星埜禎男 責任編集: 実験物理学講座 22 中性子回折 共立出版 (1976).
- 83) P. G. Radaelli, D. G. Hinks, A. W. Mitchell, B. A. Hunter, J. L. Wagner, B. Dabrowski, K. G. Vandervoort, H. K. Viswanathan, and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **49**, 4163 (1994).



- 84) 黒田潔: 平成三年度修士論文 東北大学 (1992).
- 85) Y. Koike, A. Kobayashi, T. Kawaguchi, M. Kato, T. Noji, Y. Ono, T. Hikita, and Y. Saito, Solid State Comm. **82**, 889 (1992).
- 86) B. Nachumi, A. Keren, K. Kojima, M. Larkin, G. M. Luke, J. Merrin, O. Tchernyshöv, Y. J. Uemura, N. Ichikawa, M. Goto, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **77**, 5421 (1996).
- 87) M. V. Zimmermann, A. Vigliante, T. Niemöller, N. Ichikawa, T. Frello, J. Madsen, P. Wochner, S. Uchida, N. H. Andersen, J. M. Tranquada, D. Gibbs, and J. R. Schneider, Europhys. Lett. **41**, 629 (1998).
- 88) J. M. Tranquada, N. Ichikawa, *et al.*, Unpublished; Private Communications.
- 89) K. Hirota, G. Shirane, *et al.*, Unpublished; Private Communications.
- 90) 脇本秀一: 平成十年度博士論文 東北大学 (1999).
- 91) Y. Koike, N. Watanabe, T. Noji, and Y. Saito, Solid State Comm. **78**, 511 (1991).
- 92) S. Shamoto, M. Sera, and M. Sato, Solid State Comm. **76**, 923 (1990).
- 93) Y. Maeno, N. Kakei, M. Kato, and T. Fujita, Phys. Rev. B **44**, 7753 (1991).
- 94) 鈴木栄男: 平成九年度博士論文 東北大学 (1998).
- 95) G. M. Luke, L. P. Le, B. J. Sternlieb, W. D. Wu, Y. J. Uemura, J. H. Brower, T. M. Riseman, B. Ishibashi, and S. Uchida, Physica C **185-189**, 1175 (1991).
- 96) A. R. Moodenbaugh, Lijun Wu, Yimei Zhu, L. H. Lewis, and D. E. Cox, Phys. Rev. B **58**, 9549 (1998).
- 97) Y. Koyama, Y. Wakabayashi, and K. Ito, Y. Inoue, Phys. Rev. B **51**, 9045 (1995).
- 98) Y. Horibe, Y. Inoue, and Y. Koyama, J. Supercond. **10**, 461 (1997).
- 99) D. Haskel, E. A. Stern, D. G. Hinks, A. W. Mitchell, J. D. Jorgensen, J. I. Budnick, Phys. Rev. Lett. **76**, 439 (1996).

- 100) A. Bianconi, N. L. Saini, A. Lanzara, M. Missori, T. Rossetti, H. Oyanagi, H. Yamaguchi, K. Oka, and T. Ito, Phys. Rev. Lett. **76**, 3412 (1996).
- 101) S. J. L. Billinge, G. H. Kwei, and H. Takagi, Phys. Rev. Lett. **72**, 2282 (1994).
- 102) S. J. L. Billinge and G. H. Kwei, J. Phys. Chem. Solids **57**, 1457 (1996).
- 103) M. Kato, K. Machida, H. Nakanishi, M. Fujita, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 1047 (1990).
- 104) K. Machida and M. Ichioka, preprint.
- 105) V. Sachan and D. J. Buttrey, J. M. Tranquada, J. E. Lorenzo, and G. Shirane, Phys. Rev. B **51**, 12742 (1995).
- 106) J. M. Tranquada, D. J. Buttrey, V. Sachan, and J. E. Lorenzo, Phys. Rev. Lett. **73**, 1003 (1994).
- 107) B. Büchner, M. Braden, M. Cramm, W. Schlabit, W. Schnelle, O. Hoffels, W. Braunisch, R. Müller, G. Heger, and D. Wohlleben, Physica C **185-189**, 903 (1991).
- 108) B. Büchner, M. Cramm, M. Braden, W. Braunisch, O. Hoffels, W. Schnelle, R. Müller, A. Freimuth, W. Schlabit, G. Heger, D. I. Khomskii, and D. Wohlleben, Europhys. Lett. **21**, 953 (1993).
- 109) J. D. Axe and G. Shirane, Phys. Rev. Lett. **30**, 214 (1973).
- 110) S. M. Shapiro, G. Shirane, and J. D. Axe, Phys. Rev. B **12**, 4899 (1975).
- 111) S. J. L. Billinge and T. Egami, Phys. Rev. B **47**, 14386 (1993).
- 112) M. Lang, *et al.*, Z. Phys. B **74**, 3 (1989).
- 113) M. Lang, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **69**, 482 (1992).



